

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 3 日 (03.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/077116 A1(51) 国際特許分類: C09K 3/00, C09D  
185/00, 133/16, G02B 1/10, B32B 27/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02646

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-80352 2001 年 3 月 21 日 (21.03.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン  
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];  
〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番  
1 2 号梅田センタービル Osaka (JP).西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作  
所内 Osaka (JP). 酒井 美保子 (SAKAI, Mihoko) [JP/JP];  
〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキ  
ン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 荒木 孝之  
(ARAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市  
西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作  
所内 Osaka (JP).(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒  
540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見 1 丁目 3 番 7 号  
IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

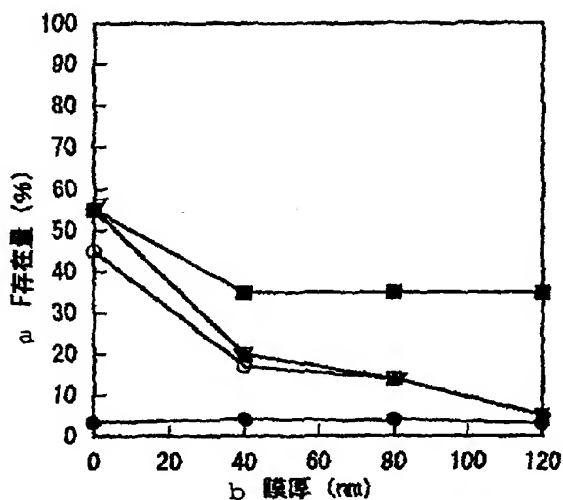
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 数行  
(SATO, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACE-TREATING AGENT COMPRISING INORGANIC/ORGANIC COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 無機・有機複合材料からなる表面処理剤



a...FLUORINE CONTENT (%) e...EXAMPLE 10

b...FILM THICKNESS (nm) f...COMPARATIVE EXAMPLE 2

c...EXAMPLE 7 g...COMPARATIVE EXAMPLE 3

d...EXAMPLE 9

(57) Abstract: A surface-treating agent characterized by comprising: a hydrolyzable metal alkoxide and a hydrolyzate thereof, a fluorine compound which is a perfluoroalkylated compound having a functional group reactive with the hydrolyzable metal alkoxide (A), and an adhesion improver. With the surface-treating agent, a film is obtained which has transparency and durability while retaining excellent unsusceptibility to fouling and a low refractive index.

[続葉有]

WO 02/077116 A1



---

(57) 要約:

(A) 加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物、

(B) 加水分解性金属アルコキシド (A) と反応する官能基を有するパーフルオロアルキル基含有のフッ素化合物、および

(C) 密着性向上剤からなることを特徴とする表面処理剤  
により、優れた防汚性、低屈折率を維持しながら、透明性、耐久性という特性を  
有する膜を与える

## 明 細 書

## 無機・有機複合材料からなる表面処理剤

## 5 発明の分野

本発明は、有機溶剤可溶性の防汚性、撥水性機能性の表面処理剤に関する。より詳細には各種形状のプラスチック、金属、セラミックス、石英ガラス、ガラス、シリコン、酸化シリコン、木材、紙、繊維等の表面に対して、耐候性、耐熱性、透明性、および耐擦傷性に優れた硬化膜を優れた光硬化性で以て形成することができ、しかも保存安定性に優れた光硬化性組成物およびその硬化膜に関する。

10

したがって、本発明の光硬化性組成物、その硬化膜あるいは硬化物は、金属用塗料、スレート材等のサイジング剤、プラスチックフィルムのハードコーティング、印刷紙のハードコーティング、床、壁タイル、繊維の汚染防止膜、光学レンズのハードコーティング、表示素子の保護膜、反射防止膜、高反射膜、選択透過膜、繊維の被覆強化材料、光学的立体造形用樹脂、光学レンズ、半導体用封止剤、半導体用絶縁膜、半導体用接着剤、光学用接着剤、印刷板材料、アクチュエーター、光ファイバー、ペリクル、波長分割多重化（WDM）伝送システム、ノイズ・フィルタリング用光通信システム用材料、レジスト材、プリンタヘッドインキ撥水性膜、難燃化材、光フィルター、太陽電池用光フィルター、レーザー用反射防止膜、光導波路材料および光スイッチング材料等のフォトニクス材料用途に好適である。

15

20

## 関連技術

現在、マルチメディアの発達に伴い、各種の表示装置（ディスプレイ装置）において種々の発展が見られている。そして、各種の表示装置のうち、特に携帯用を中心に屋外で使用されるものでは、その視認性の向上がますます重要となっており、大型表示装置においても、より見易くすることが需要者に要求されており、この事項がそのまま技術課題となっている。

25

従来、表示装置の視認性を向上させるための一手段として、低屈折率材料から

構成される反射防止膜を表示装置の基板に被覆することが行われている。反射防止膜を形成する方法としては、例えばフッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が知られている。然るに、近年では、液晶表示装置を中心として、低いコストで、しかも大型の表示装置に対しても反射防止膜を形成することのできる技術が求められている。しかしながら、蒸着法による場合には、大面積の基板に対して高い効率で均一な反射防止膜を形成することが困難であり、しかも真空装置を必要とするためにコストを低くすることが困難である。

このような事情から、屈折率の低いフッ素系重合体を有機溶剤に溶解して液状の組成物を調製し、これを基板の表面に塗布することによって反射防止膜を形成する方法が検討されている。例えば、特開昭64-1527号公報によって基板の表面にフッ素化アルキルシランを塗布することが提案されており、特開平6-115023号公報には特定の構造を有するフッ素系重合体を塗布する方法が提案されている。また、特開平7-126552号公報には紫外線硬化型の含フッ素コート材を塗布する方法が提案されている。さらに、特開2000-17028号公報には有機・無機複合型の含フッ素系重合体を塗布する方法が提案されている。しかしながら、この材料においてもフッ素成分と非フッ素成分とが多層構造を有しないため、防汚性や低屈折率性、さらに耐擦傷性は不十分である。

J. Applid Polymer Science, 65 (12), 2387 (1997)には、疎水性の無機・有機ハイブリッド材料薄膜をガラス上に設けることによって撥水性とガラス保護を与えることが開示されている。しかし、このハイブリッド材料において撥水性、反射防止性及び防汚性は不十分である。

一般に表示画面には、人が使用するに際し、手垢、指紋、汗、化粧品などの付着があり、例えば反射防止膜を形成させると、その付着による汚れが目立ちやすく、またその汚れがとれにくくなる。そこで、汚れにくく、あるいは汚れを拭き取りやすくするために、反射防止膜の表面に更に防汚層を設ける工夫がなされている。例えば特開昭64-86101号公報では、基材の表面に、主として二酸化珪素からなる反射防止膜を付け、さらにその表面に有機珪素置換基を含む化合物で処理した耐汚染性、耐擦傷性の反射防止物品が提案されている。また特開平4-338901号公報では、同様に反射防止膜上に末端シラノール有機ポリシ

ロキサンを皮膜した、耐汚染性、耐擦傷性のC R Tフィルターが提案されている。更に特公平6-29332号公報ではプラスチック表面にポリフルオロアルキル基を含むモノ及びジシラン化合物およびハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基を有するシラン化合物とからなる反射防止膜を積層した低反射性と防汚性を有する低反射プラスチックが提案されている。

しかしながら、これら従来の方法で形成される表面処理剤の耐汚染性や反射防止性はそれなりに効果があるものの、未だ充分ではない。すなわち、付着した汚染物が拭い取りにくい、拭い取るのに水及び／または有機溶媒を用いなければならず、この拭き取りによって耐汚染性を発現する物質が除かれやすく、耐汚染性、その永続性に乏しい。また、このようなフッ素系コート材は、得られるコートの耐擦傷性が充分ではなく、特に繰り返し擦った場合には塗膜層が剥がれてしまい、また未反応のアクリル単量体や多官能アクリル化合物が塗膜中に残りやすく、硬化後の塗膜の物性を悪化させる問題を有している。さらに、フッ素含有量を増加させようとする組成物中に反応性乳化剤等の界面活性剤の導入を使用せざるを得ないという欠点があった。このため、防汚性や透明性に優れ、かつ低屈折率で良好な反射防止効果を発揮し、更に耐擦傷性に優れた機能を発現させるためには、これまで多層のコーティングが必要不可欠であり、一回のコーティングでフッ素の多層構造を形成させることはできず、製造プロセス面でも煩雑という欠点もあった。

一般に、光学基板上に薄膜を用いた反射防止膜を成膜する方法では、単層もしくは複数層成膜する方法がある。これは古くから行われている方法であり、一般的には無機系の真空蒸着等の成膜方法によって薄膜を形成する。

薄膜の層数が少ない場合には、波長域を有する光に対して反射防止効果を得る事は難しい。これは薄膜の屈折率が一義的に決まるためであって、広い波長域で反射防止効果を得るためには、薄膜の屈折率を連続的に分布させて傾斜屈折率にする必要がある。これまでに、この傾斜屈折率分布を形成する方法としては、多数の薄膜を成膜するか、多孔質の膜を形成する必要があった。

さらに、光の入射角によって反射率が変化する事を抑制するためにも、より多くの薄膜を積層または、多孔質の膜を形成する必要があった。すなわち、膜形成

によって光の入射角に依存した光量を制御することができる。

反射防止膜は、基本的に光の干渉を利用して反射光をうち消しているため、薄膜を成膜する際には、材料の屈折率および膜厚を高精度に制御する必要があるもので、積層する薄膜の層数が増加したり多孔質化するに従い、生産性の低下や基板の反り、また機械的強度が劣化するなどの問題点を有している。

例えば特開 2 0 0 1 - 2 7 2 5 0 5 号公報に記載されている如く、光学素子表面に微細な凹凸を有した、すなわち光学素子材料側と空気側の体積比が連続的に変化するような錘形状の反射防止膜が存在する。また、*J. Non-Cryst. Solid*, 121 (1990) 294-302. にも、同様の光学素子材料側と空気側の体積比が連続的に変化するような錘形状の反射防止膜が存在する。しかしながら、これら反射防止膜はすべてフッ素が存在せず、また凹凸構造を有しているために防汚性効果や機械的外力に対する耐久性に欠け、未だ充分ではない。

#### 発明の概要

本発明は以上のような状況を背景としてなされたものであって、その目的は、防汚性や透明性に優れ、かつ低屈折率で良好な反射防止効果を発揮することができ、更に耐擦傷性および防汚性に優れた塗膜を連続的に形成することができ、しかも一般的な炭化水素系溶剤に溶解しうる表面処理剤を提供することにある。本発明の他の目的は、防汚性や透明性に優れ、しかも良好な耐擦傷性を有する表面処理剤を提供することにある。また、別の目的ではそれらの機能を有する反射防止膜を提供することにある。

本発明によれば、表面処理剤が、フッ素化合物を含み屈折率の異なる各成分の化合物をナノスケールで分子複合化しているために、自己組織的に屈折率が連続的に変化する反射防止膜が得られる。これは従来の錘形状の反射防止膜とは異なり、容易にコーティングによって波長広帯域にわたって低反射率性を発現する。さらに、表面がフッ素で覆われているために指紋の付着等がなく防汚性にも優れており、また塗膜が一体構造なため、機械的外力に対する耐久性を発揮することができる。

本発明の表面処理剤は、

(A) 加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物、

(B) 加水分解性金属アルコキシド (A) と反応する官能基を有するパーフルオロアルキル基含有のフッ素化合物、および

(C) 密着性向上剤

5 からなることを特徴とする表面処理剤である。

本発明は、透明被膜が基材に塗布してなる物品であって、

(i) 150～1600nm波長領域の塗膜側から見た反射率特性において、反射率20%以下であって連続する波長範囲幅が100nm以上の領域を有して、かつ

10 (ii) 塗膜表面の表面自由エネルギーが6.0mJ/m<sup>2</sup>以上であることを特徴とする光学物品をも提供する。

この光学物品は、(A-1) 加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物、および

(B-1) フッ素を含む有機化合物

15 からなる表面処理剤を基材にコーティングすることによって製造される。コーティングは、複数回（例えば2～10回）であってもよいが、一回（すなわち、ワンコーティング）であることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

20 図1は、実施例7、9および10ならびに比較例2および3で得られた皮膜について、X線光電子分光法により測定した塗膜の深さ方向におけるフッ素原子の存在量を示すグラフである。

図2は、実施例7、9および10ならびに比較例2および3で得られた皮膜について、X線光電子分光法により測定した塗膜の深さ方向における炭素原子の存在量を示すグラフである。

25 図3は、実施例7、9および10ならびに比較例2および3で得られた皮膜について、X線光電子分光法により測定した塗膜の深さ方向におけるケイ素原子の存在量を示すグラフである。

図4および5は、実施例7ならびに比較例4で得られた被膜について、多入射

型分光エリプソメーターにより測定した塗膜の深さ方向における屈折率分布を示すグラフである。

図6および7は、実施例7ならびに比較例4で得られた被膜について、反射率計により測定した塗膜の反射率を示すグラフである。

5

#### 発明の詳細な説明

(A) ～ (C) 成分からなる本発明の表面処理剤は、防汚性や透明性に優れ、しかも良好な耐擦傷性を有する表面処理被覆や反射防止膜を与える。

成分(A)は、一般式(1)：

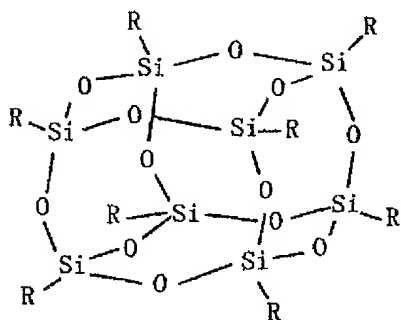
$$10 \quad R^{11}{}_a(R^{12}O)_bM\{O-MR^{11}{}_g(OR^{12})_h\}_f-R^{11}{}_d(OR^{12})_e \quad (1)$$

[式中、それぞれの $R^{11}$ はアルキル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有の有機基、アリール基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、またはカルボキシル基含有の有機基を表す。 $R^{12}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、Mは金属を表す。 $a$ は0～3、 $b$ は0～4、 $a+b=2\sim4$ 、 $d$ は1または0、 $e$ は1または0、 $d+e=1$ 、 $f$ は0～10、例えば0～4、 $g$ は0～3、 $h$ は0～3、 $g+h=1\sim3$ であり、 $b$ 、 $e$ および $h$ の少なくとも1つが1以上である。]

で示される加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物であることが好ましい。 $R^{11}$ および $R^{12}$ の炭素数は、1～18（アリール基を含む場合に6～18であってよい。）であってよい。

20

また成分(A)は、カゴ型のシルセスキオキサン、例えば、以下の構造式の化合物であってよい。



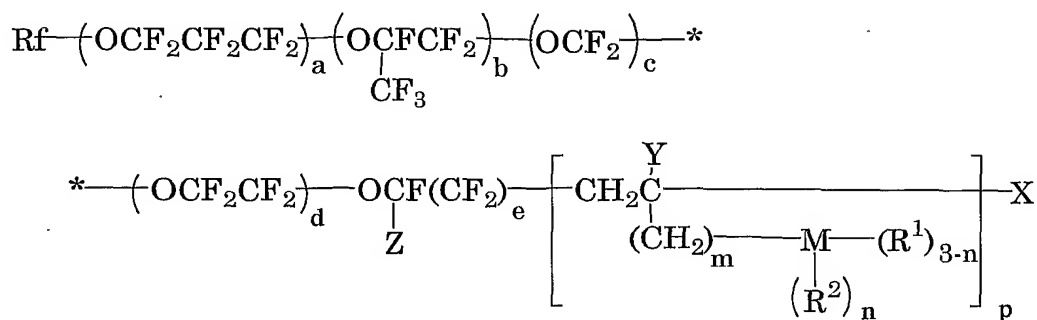
[式中、Rは、脂肪族炭化水素基（例えば、炭素数1～5のアルキル基、特にメ



チル基) または芳香族炭化水素基 (例えば、フェニル基) である他、アクリロイル基、メタクリロイル基またはオキセタン基を有するものであつてよい。]

フッ素化合物 (B) は、パーフルオロアルキル基含有の加水分解性金属アルコキシド (A) と反応する官能基を有する。このような官能基の例は、アルコキシシラン基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、リン酸基、ハロゲン化シリル基、スルホン基、アミノ基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート基などである。

成分 (B) は、一般式 (2) :



[式中、Rfは炭素数1~16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、

Xはヨウ素原子または水素原子、

Yは水素原子または低級アルキル基 (例えば、炭素数1~8のアルキル基)、

Zはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、

R<sup>1</sup>は加水分解可能な基、または塩素、

R<sup>2</sup>は水素または不活性な一価の有機基、

a、b、c、dは0~200の整数、eは0または1、mおよびnは0~2、pは1~10の整数を、

Mは金属、またはイソシアネート基、カルボキシル基、水酸基、グリシジル基、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基からなる群から選択された反応性基を表す。]

で示されるパーフルオロアルキル基含有の加水分解性金属アルコキシドまたはその加水分解物であることが好ましい。成分 (B) の加水分解性金属アルコキシド等は容易に加水分解し、加水分解性金属アルコキシド (A) と容易に反応することができる。

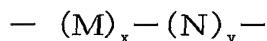
成分 (C) の表面自由エネルギーは、 $10\text{mJ/m}^2$ 以上、例えば $15\text{mJ/m}^2$ 以上、特に $20\text{mJ/m}^2$ 以上、特別には $30\text{mJ/m}^2$ 以上である。成分 (C) は、数平均分子量 500 以上、例えば1000以上の非フッ素オレフィン系重合体であることが好ましい。この非フッ素オレフィン系重合体は、プラスチック等の樹脂との密着性に  
5 効果を発揮することができるために基材との密着剤として好適である。

成分 (C) は、数平均分子量 500 以上、例えば1000以上のオレフィン系重合体の側鎖中に数平均分子量 500 以上、例えば1000以上のポリシロキサンセグメントを有する重合体であることが好ましい。このポリシロキサンセグメントは、耐擦傷性を向上させることができるため、摺動剤として好適である。

10 また、本発明の表面処理剤は、成分 (A) ~ (C) に加えて、含フッ素重合体 (D) を含有することが好ましい。含フッ素重合体 (D) は、成分 (A) と反応する基、例えば、アルコキシシラン基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネートおよびブロックされたイソシアネート基などを有することが好ましい。

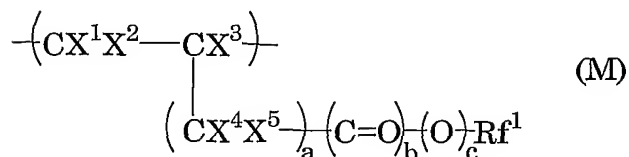
15 含フッ素重合体 (D) は、より低屈折率でより良好な反射防止効果を発揮することができ、更に高フッ素含量でも一般的な炭化水素系溶剤に容易に溶解しうるため、表面処理剤組成物中に反応性乳化剤等の界面活性剤導入の必要がない。

含フッ素重合体 (D) は、数平均分子量500以上の一般式 (3) :



20 [式中、xおよびyは、1~500である。

構造単位Mは、式 (M) :



(式中、 $X^1$ および $X^2$ は同じまたは異なり、HまたはFである。

25  $X^3$ はH、F、 $\text{CH}_3$ または $\text{CF}_3$ である。

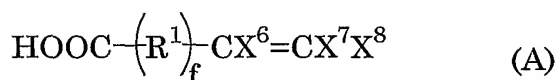
$X^4$ および $X^5$ は同じまたは異なり、H、Fまたは $\text{CH}_3$ である。

Rf<sup>1</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基にY<sup>3</sup>（Y<sup>3</sup>はヒドロキシ基、グリシジル基、アミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基、イソシアネート基、またはこれらの反応基を有する炭素数1～10の1価の有機基）が1～3個結合している有機基である。

5 aは0～3の整数、bおよびcは同じまたは異なり0または1である。）

で示される、含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である。

構造単位Nは、式（A）：



10 （式中、R<sup>1</sup>はフッ素原子で置換されてもよい炭素数1～7の2価の有機基で、X<sup>6</sup>はH、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>で、X<sup>7</sup>およびX<sup>8</sup>は同じ、または異なり、HまたはFである。fは0または1である。）

で示される不飽和カルボン酸またはその誘導体と、構造単位Mを与えるエチレン性単量体のR<sup>f 1</sup>におけるY<sup>3</sup>とを反応（例えば、エステル化）させることによって得られた構造単位である。]

で示される重合体であることが好ましい。

そして、一般式（3）の重合体は、構造単位Mを0.1～99.9モル%および構造単位Nを0.1～99.9%含み、数平均分子量が500～1000000である含フッ素重合体であることが好ましい。

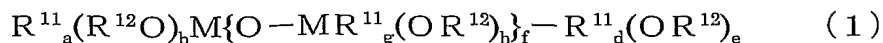
20

<加水分解性金属アルコキシド（A）>

本発明の表面処理剤は、一般式（1）で示される加水分解性金属アルコキシド（A）を含有し、成分（A）は少なくとも1つのアルコキシ基を有することが好ましい。

25

一般式（1）：



[式中、それぞれのR<sup>11</sup>はアルキル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビ

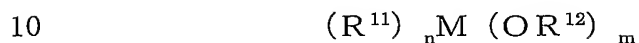
ニル基含有の有機基、アリール基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、またはカルボキシル基含有の有機基を表す。

$R^{12}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、 $M$ は金属を表す。

- 5       $a$  は 0 ～ 3、 $b$  は 0 ～ 4、 $a + b = 2 \sim 4$ 、 $d$  は 1 または 0、 $e$  は 1 または 0、 $d + e = 1$ 、 $f$  は 0 ～ 10、例えば 0 ～ 4、 $g$  は 0 ～ 3、 $h$  は 0 ～ 3、 $g + h = 1 \sim 3$  であり、 $b$ 、 $e$  および  $h$  の少なくとも 1 つが 1 以上である。]

で示される化合物であってよい。

加水分解性金属アルコキシド (A) は、例えば、一般式：



[式中、 $R^{11}$ はアルキル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビニル基含有の有機基、アリール基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、またはカルボキシル基含有の有機基を表し、 $R^{12}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシアルキル基、またはアリール基を表し、 $M$ は金属を表す。 $m$ は 2 ～ 5、特に 3 または 4、 $n$ は 0 ～ 2、特に 0 または 1、 $m + n = 3 \sim 5$ 、特に 4 である。]

15

で示される化合物であってよい。

加水分解性金属アルコキシド (A) のアルコキシ基数は 1 ～ 12、例えば 1 ～ 4 であってよい。

アルキル基 ( $R^{11}$  および  $R^{12}$ ) の炭素数は、例えば 1 ～ 6 である。アリール基の炭素数は例えば 6 ～ 18 である。ビニル基含有の有機基およびグリシジル基含有の有機基の炭素数は、例えば、2 ～ 6 である。ビニル基含有の有機基の例は、ビニル基などである。グリシジル基含有の有機基の例は、エポキシ基などである。アルコキシアルキル基において、アルコキシ基の炭素数は例えば 1 ～ 6 であり、アルキル基の炭素数は 1 ～ 6 であってよい。

20

25

$M$  (金属) の例は、ケイ素 (Si)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ジルコニウム (Zr)、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、リン (P)、硫黄 (S)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、スカンジウム (Sc)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマ

ニウム (Ge)、ひ素 (As)、セレン (Se)、ルビジウム (Rb)、ストロンチウム (Sr)、イットリウム (Y)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、カドミウム (Cd)、インジウム (In)、アンチモン (Sb)、テルル (Te)、セシウム (Cs)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、水銀 (Hg)、タリウム (Tl)、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi)、リチウム (Li)、ベリリウム (Be)、ホウ素 (B)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、およびルテチウム (Lu) である。

加水分解性金属アルコキシド (A) の例は、

テトラエトキシシラン  $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$  (4 官能)

メチルトリエトキシシラン  $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$  (3 官能)

ジメチルジエトキシシラン  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$  (2 官能)

トリメチルエトキシシラン  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_3]$  (1 官能)

エトキシシロキサンオリゴマー

$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\{\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\}_n-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$

( $n = 1 \sim 4$ ) (6 ~ 12 官能)

である。

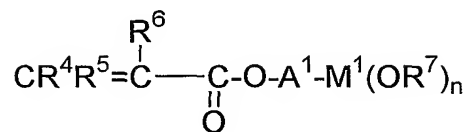
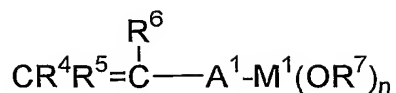
また、

イソシナネートプロピルトリエトキシシラン  $[\text{OCNC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$

グリシジルプロピルトリエトキシシラン  $[\text{CH}_2\text{OCHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$

アミノプロピルトリエトキシシラン  $[\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$

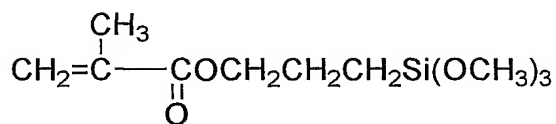
また、式：



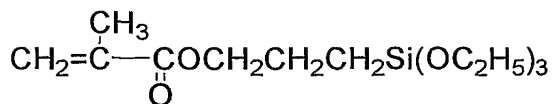
[式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、同じであっても異なってもよく、水素または炭素数1～4のアルキル基であり、 $\text{A}^1$ は、直接結合または2価の有機基であり、 $\text{M}^1$ はSi、Ti、Al、Zn、Sn、Feなどの金属であり、 $n$ は1～3である。]

で示される化合物であってよい。

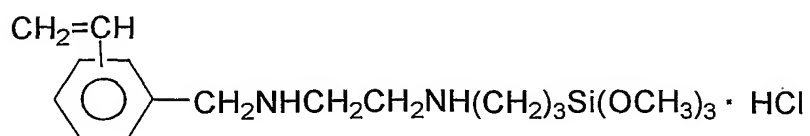
その例として、例えば以下のものが例示される。



(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)

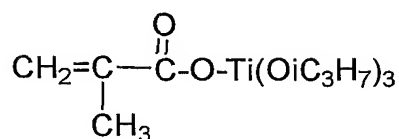


(3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)



(N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩)

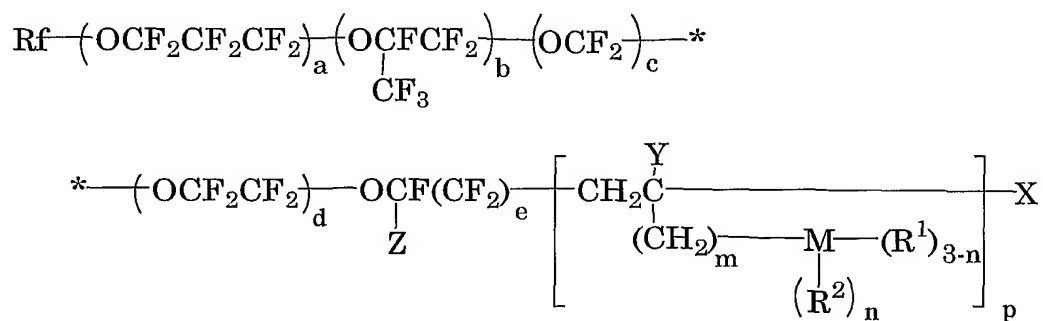
また、アルコキシチタン基含有モノマーとして、例えば、以下のものが例示される。



(チタンメタクリレートトリイソプロポキシライド)

# 10 <パーフルオロ基含有のフッ素化合物 (B) >

本発明の表面処理剤は、以下に示される加水分解性金属アルコキシド (A) と反応する官能基を有するパーフルオロ基含有のフッ素化合物 (B) を含む。フッ素化合物 (B) は、例えば、一般式 (2) :



[式中、Rfは炭素数1～16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、Xはヨウ素原子または水素原子、Yは水素原子または低級アルキル基、Zはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、R<sup>1</sup>は加水分解可能な基、または塩素、R<sup>2</sup>は水素または不活性な一価の有機基、a、b、c、dは0～200の整数、eは0または1、mおよびnは0～2、pは1～10の整数を、またMは金属、またはイソシアネート基、カルボキシル基、水酸基、グリシジル基、リン酸基、アミノ基、スルホン酸基からなる群

から選択された反応性基を表す。]

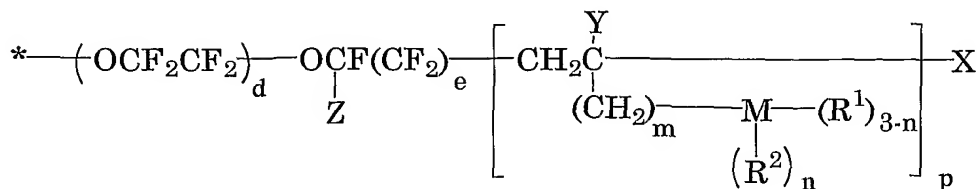
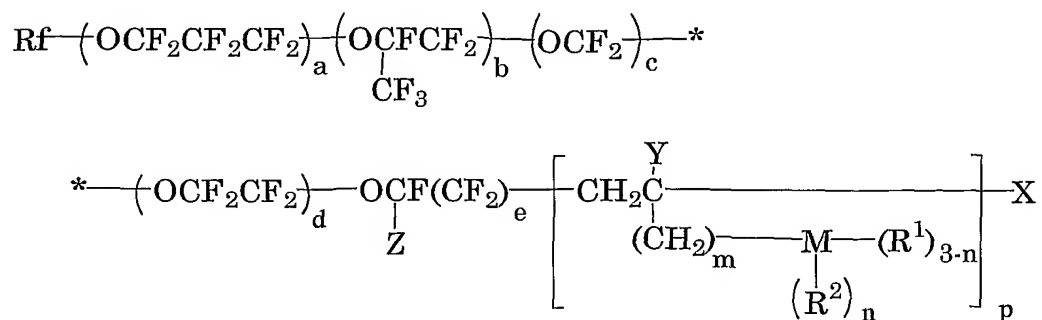
で示される化合物であつてよい。

中でも一般式 (2) 中の、 $R_f$  は通常、炭素数 1 ~ 16 の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基であり、好ましくは、 $CF_3$  基、 $C_2F_5$  基、 $C_3F_7$  基である。Y における低級アルキル基としては通常、炭素数 1 ~ 5 のものが挙げられる。R<sup>1</sup> の加水分解可能な基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、 $R^3O$  基、 $R^3COO$  基、 $(R^4)_2C=C(R^3)CO$  基、 $(R^3)_2C=NO$  基、 $R^5C=NO$  基、 $(R^4)_2N$  基、及び  $R^3CONR^4$  基が好ましい。

(ここで、R<sup>3</sup> はアルキル基等の通常は炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基またはフェニル基等の通常は炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基、R<sup>4</sup> は水素原子またはアルキル基等の通常は炭素数 1 ～ 5 の低級脂肪族炭化水素基、R<sup>5</sup> はアルキリデン基等の通常は炭素数 3 ～ 6 の二価の脂肪族炭化水素基である。)

R<sup>1</sup>はさらに好ましくは、塩素原子、CH<sub>3</sub> O基、C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> O基である。R<sup>2</sup> は水素原子または不活性な一価の有機基であり、好ましくは、アルキル基等の通常は炭素数1～4の一価の炭化水素基である。a、b、c、dは0～200の整数であり、好ましくは1～50である。mおよびnは、0～2の整数であり、好ましくは0である。pは1または2以上の整数であり、好ましくは1～10の整数であり、さらに好ましくは1～5の整数である。含フッ素化合物(B)の数平均分子量は5×10<sup>2</sup>～1×10<sup>5</sup>であり、好ましくは1×10<sup>3</sup>～1×10<sup>4</sup>であることが好ましい。

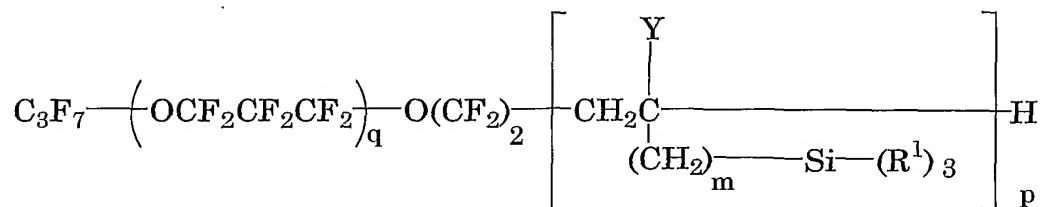
また、上記の一般式（２）で表されるシラン化合物の例として、





が挙げられる。

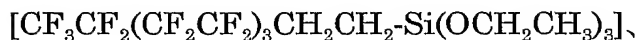
シラン化合物の好ましい構造のものとして、 $R_f$  が  $C_3F_7$  基であり、 $a$  が 1 ～ 50 の整数であり、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  が 0 であり、 $e$  が 1 であり、 $Z$  がフッ素原子であり、 $n$  が 0 である化合物、即ち下記の式で表される化合物がある。



[式中、 $Y$ 、 $m$ 、 $R^1$  及び  $p$  は前記と同じ意味を表し、 $q$  は 1 ～ 50 の整数を表す。]

パーフルオロ基含有のフッ素化合物 (B) の例は、以下のとおりである。

10 2-パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン



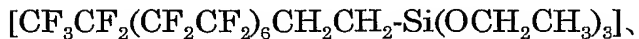
2-パーフルオロデシルエチルトリエトキシシラン



2-パーフルオロドデシルエチルトリエトキシシラン

15  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_5CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3],$

2-パーフルオロテトラデシルエチルトリエトキシシラン



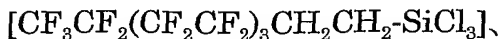
2-パーフルオロオクチルエタノール  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2OH],$

2-パーフルオロデシルエタノール  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4CH_2CH_2OH],$

20 2-パーフルオロドデシルエタノール  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_5CH_2CH_2OH],$

2-パーフルオロテトラデシルエタノール  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_6CH_2CH_2OH],$

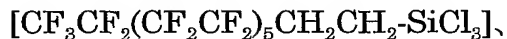
2-パーフルオロオクチルエチルトリクロロシラン



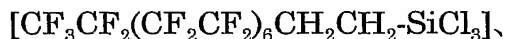
2-パーフルオロデシルエチルトリクロロシラン

25  $[CF_3CF_2(CF_2CF_2)_4CH_2CH_2-SiCl_3],$

2-パーフルオロドデシルエチルトリクロロシラン



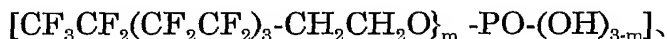
2-パーフルオロテトラデシルエチルトリクロロシラン



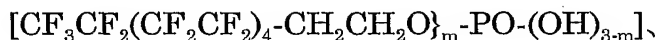
- 5      3-パーフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{-Gly}]$ 、  
 3-パーフルオロデシル-1, 2-エポキシプロパン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{-Gly}]$ 、  
 3-パーフルオロドデシル-1, 2-エポキシプロパン  $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{-Gly}]$ 、  
 3-パーフルオロテトラデシル-1, 2-エポキシプロパン  
 $[\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{-Gly}]$ 、

- 10                    (Gly はグリシジル基である。)

2-パーフルオロオクチルエチルホスフェート



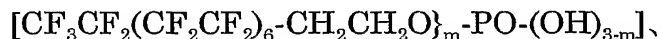
2-パーフルオロデシルエチルホスフェート



- 15      2-パーフルオロドデシルエチルホスフェート



2-パーフルオロテトラデシルエチルホスフェート



( $m = 1 \sim 3$ )

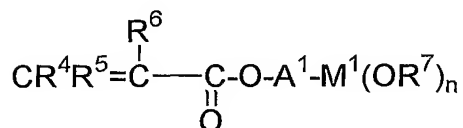
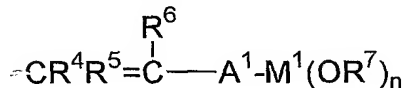
- 20      パーフルオロ基含有のフッ素化合物 (B) の量は、加水分解性金属アルコキシド (A) 100重量部に対して0.1～300重量部、例えば50～200重量部であってよい。

<密着性向上剤 (C)>

- 25      本発明における密着性向上剤 (C) の表面自由エネルギー ( $\gamma_s$ ) は、10  $\text{mJ/m}^2$ 以上、例えば15  $\text{mJ/m}^2$ 以上、特に20  $\text{mJ/m}^2$ 以上であることが好ましい。密着性向上剤 (C) の例としては、ポリメタクリル酸；PMAA (分子量55000)  $\gamma_s = 71.0 \text{ mJ/m}^2$ 、やメタクリル酸メチル・メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体；P (MMA-TMSM) ( $= 9/1 \text{ mol}$

比；分子量100000)  $\gamma_s = 37.6 \text{ mJ/m}^2$ 等が挙げられる。また、好ましくは、密着性向上剤 (C) は数平均分子量が、500以上、例えば1000以上の非フッ素オレフィン系重合体であるとよい。非フッ素オレフィン系重合体は、(a) 炭素-炭素二重結合および金属アルコキシド基を有するモノマー（以下「(a) 成分という」）、(b) この(a) 成分と共重合可能な他の単量体化合物（以下「(b) 成分という」）を反応させることにより得ることができる。また、非フッ素オレフィン系重合体はこれらモノマー (a) の単独重合、および (b) の単独重合でもよく、さらに (a) と (b) とを共重合させてもよい。または、(a) の重合体と (b) の重合体の混合物であつてもよい。

成分 (a) は、一般式：



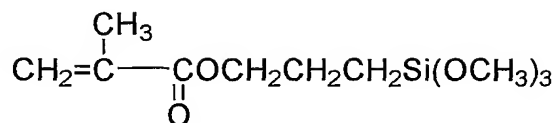
[式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、同じであつても異なつてもよく、水素または炭素数1～4のアルキル基であり、 $\text{A}^1$ は、直接結合または2価の有機基であり、 $\text{M}^1$ はSi、Ti、Al、Zn、Sn、Feなどの金属であり、 $n$ は1～3である。]

で示される化合物であつてよい。

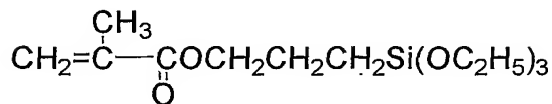
具体的には (a) としては、アルコキシシリル基含有モノマーまたはアルコキシチタン基含有モノマーが挙げられる。

アルコキシシリル基含有モノマーとして、例えば、以下のものが例示される。



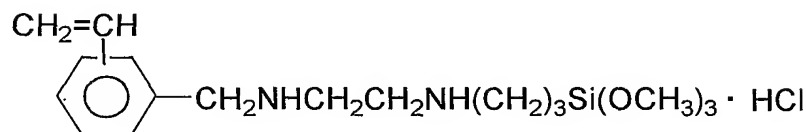


(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)



(3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン)

5



(N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン  
・塩酸塩)

10

(a) 成分と共重合可能な (b) 成分の具体例としては、

(1) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類もしくはシクロアルキルビニルエーテル類；

20

(2) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸などのカルボン酸ビニルエステル類；

(3) エチレン、プロピレン、イソブテンなどの $\alpha$ -オレフィン類；

(4) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -*tert*-ブチルスチレン、ジイソプロペニルベンゼン、 $o$ -クロロスチレン、 $m$ -クロロスチレン、 $p$ -クロロスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン、 $p$ -メトキシスチレン、N, N-ジメチル- $p$ -アミノスチレン、N, N-ジエチル- $p$ -アミノスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどのビニル芳香族化合物；

(5) (メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物；

(6) メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレートなどのアルキル (メタ) アクリレート類；

(7) ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類；

(8) フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなどのフェノキシアルキル (メタ) アクリレート類；

(9) メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、プロポキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシブチル (メタ) アクリレートなどのアルコキシアルキル (メ

タ) アクリレート類;

(10) ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレートなどのポリエチレングリコール (メタ) アクリレート類;

(11) ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレートなどのポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート類;

(12) シクロヘキシル (メタ) アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレートなどのシクロアルキル (メタ) アクリレート類;

(13) アクリロイルモルフオリン、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、tert-オクチル (メタ) アクリルアミド、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド類;

(14) クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル類;

(15) (メタ) アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロメチルアクリロニトリル、 $\alpha$ -メトキシアクリロニトリル、 $\alpha$ -エトキシアクリ

ロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリルなどの不飽和ニトリル類；

(16) 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニルエーテル類；

(17) 2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどの水酸基含有アリルエーテル類；

(18) N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-カプロラクタムなどのN-ビニルラクタム類；

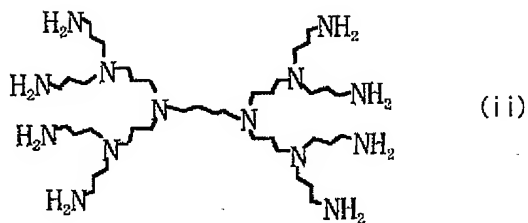
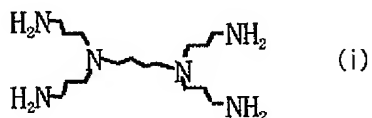
(19) ナイロン 6, 66, 610, 12 共重合体などの可溶性ナイロン共重合体類などを挙げることができる。

中でも、上記の単量体化合物のうち、アルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、またはカルボン酸ビニルエステル類やメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレートが好適に使用され、単独で、または2種以上を併用することができる。

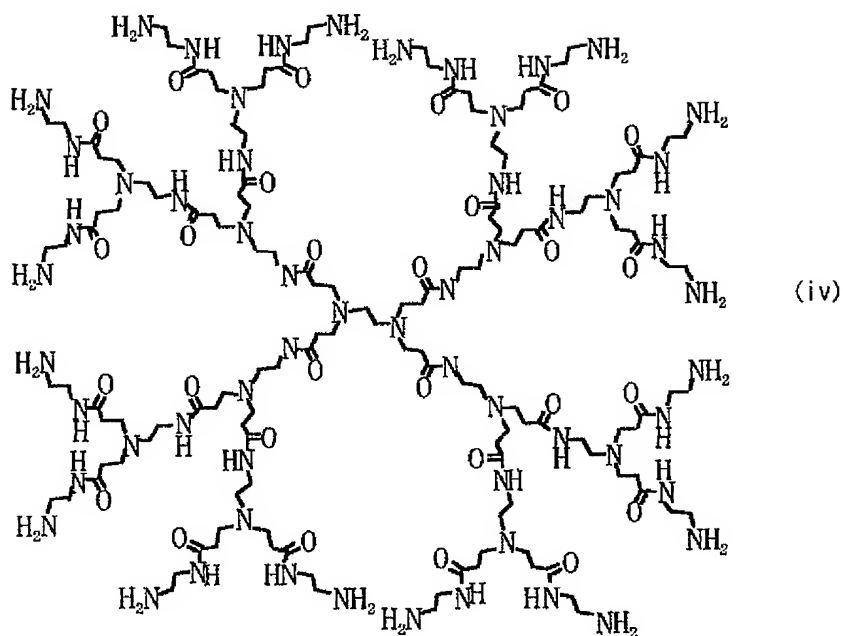
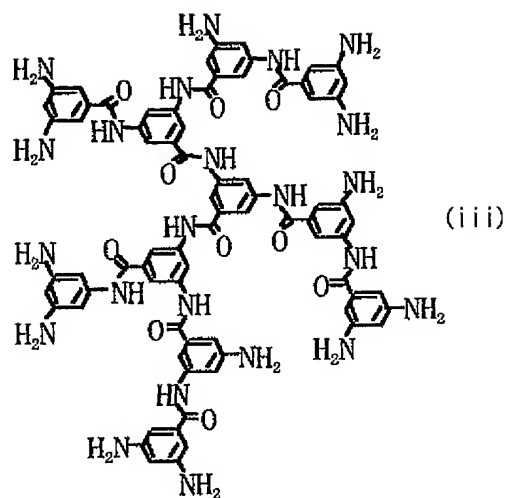
数平均分子量が500以上の非フッ素オレフィン系重合体には、この他三次元的に分岐した多分岐化合物で、規則性のあるハイパーブランチ (hyper-branched) 構造からなる通称「デンドリマー」であってもよい。即ち、1分子中に少なくとも4個の末端官能基を有し、且つ5個以上の末端官能基由来の活性水素を有する多官能化合物 (a) と、活性水素と反応可能な官能基を有するビニル基含有化合物とを、多官能化合物 (a) が有する活性水素含有末端官能基由来の活性水素の少なくとも1個にビニル基を導入し、且つ全活性水素の95%以下にビニル基を導入するように反応させてなり、コア部位、分岐部位、枝部位、および末端部位から構成され、該末端部位としてビニル基およびビニル基以外の活性水素含有官能基を有するビニル基含有デンドリマーであってよい。

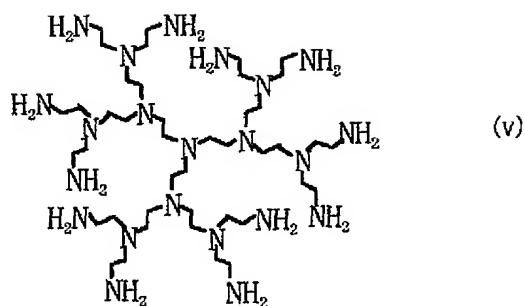
例えば、多官能化合物 (a) が下記式 (i) または (i i) で示されるポリア

ミノ系デンドリマーである上記のビニル基含有デンドリマーであってよい。さらに、末端にアミノ基を有するポリアミノ系デンドリマーとしては、上記式 (i)、  
 (i i) で示した、ブチレンジアミンとアクリロニトリルを反応させ、末端のニ  
 トリル基をアミンに還元する反応を 1 ステップとし、この反応を繰り返すこと  
 により得られるプロピレンイミン系デンドリマー (W0093/14147, US5530092, 特公平  
 7-330631)、アンモニアやエチレンジアミンにメチルアクリレートをマイケル付  
 加し、更にエステルアミド交換反応により末端に二級アミノ基を導入する反応を  
 1 ステップとし、必要に応じて繰り返し反応させることにより得られる下記構造  
 式 (i v) で示したアミドアミン系デンドリマー (W084/02705, 特公平6-70132)  
 またはその中間生成物、また下記式 (i i i)、下記式 (v) で示される構造の  
 化合物などを挙げるができる。







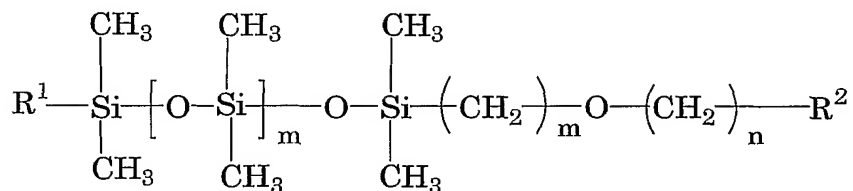


成分 (C) の量は、加水分解性金属アルコキシド (A) 100 重量部に対して 0.1 ~ 500 重量部、例えば 1 ~ 50 重量部であってよい。

5

<数平均分子量 500 以上のポリシロキサンセグメントを有する重合体>

本発明におけるポリシロキサンセグメントを有する重合体の具体例を以下に示す。



10

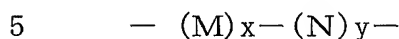
[式中、 $R^1$ は炭素数1以上のアルキル基、 $R^2$ はグリシジル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アルコキシル基、カルボキシル基を表し、 $m$ は1以上の整数、 $n$ は0~10の整数である。]

具体的には、上記  $R^2$  がヒドロキシル基のもの、すなわちチッソ (株) 製、商品名：FM-0411 (分子量=約1000)、FM-0421 (分子量=約5000)、FM-0425 (分子量=約10000) や、また上記の  $R^2$  がグリシジル基のもの、すなわちチッソ (株) 製、商品名：FM-0511 (分子量=約1000)、FM-0513 (分子量=約2000)、FM-0515 (分子量=約2500)、FM-0521 (分子量=約4000) がある。

20

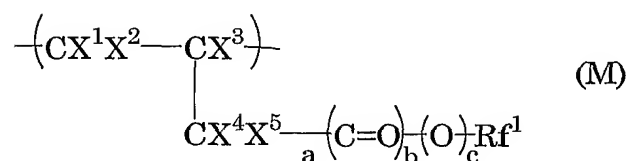
<数平均分子量500以上の含フッ素重合体 (D) >

本発明の表面処理剤においては、以下に示される加水分解性の金属アルコキシド (A) ~ (C) と反応する一般式 (3) で示される数平均分子量500以上の含フッ素重合体 (D) を含むことが好ましい。含フッ素重合体 (D) は、例えば、一般式 (3) :



で示されることが好ましい。xおよびyは、例えば、1~500である。

ここで、構造単位Mは、式 (M) :



10      [式中、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は同じまたは異なり、HまたはFである。

X<sup>3</sup>はH、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>である。

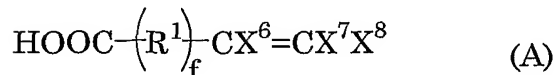
X<sup>4</sup>およびX<sup>5</sup>は同じまたは異なり、H、FまたはCH<sub>3</sub>である。

Rf<sup>1</sup>は炭素数1~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基にY<sup>3</sup> (Y<sup>3</sup>はヒドロキシル基、グリシジル基、アミノ基、  
15      アルコキシシル基、カルボキシシル基、イソシアネート基、またはこれらの反応基を有する炭素数1~10の1価の有機基) が1~3個結合している有機基である。

aは0~3の整数、bおよびcは同じまたは異なり0または1である。]

で示される、含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である。

一方、構造単位Nは、式 (A) :



20      [式中、R<sup>1</sup>はフッ素原子で置換されてもよい炭素数1~7の2価の有機基で、X<sup>6</sup>はH、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>で、X<sup>7</sup>およびX<sup>8</sup>は同じ、または異なり、HまたはFである。fは0または1である。]

で示される不飽和カルボン酸またはその誘導体と、構造単位 (M) を与えるエチレン性単量体のRf<sup>1</sup>におけるY<sup>3</sup>とを反応 (例えば、エステル化) させること  
25      によって得られた構造単位である。

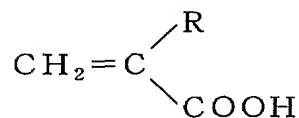
不飽和カルボン酸またはその誘導体の炭素数は、3～10であることが好ましい。  
MにおけるY<sup>3</sup>と不飽和カルボン酸またはその誘導体との合計炭素数は3～10であることが好ましい。

成分(D)の量は、加水分解性金属アルコキシド(A) 100重量部に対して  
5 0.1～300重量部、例えば10～200重量部であってよい。

含フッ素重合体(D)は構造単位Mを0.1～99.9モル%および構造単位Nを0.1～99.9%含み、数平均分子量が500～1000000である含フッ素重合体であってよい。

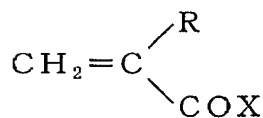
式中、構造単位Mのヒドロキシル基等の反応基含有の含フッ素重合体と反応させる不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、末端に炭素-炭素二重結合を  
10 有するカルボン酸またはその誘導体であればよいが、なかでも $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体が好ましい。

たとえば、



15 (RはH、CH<sub>3</sub>、F、CF<sub>3</sub>またはCl)

で示されるカルボン酸またはこれらの無水物、または

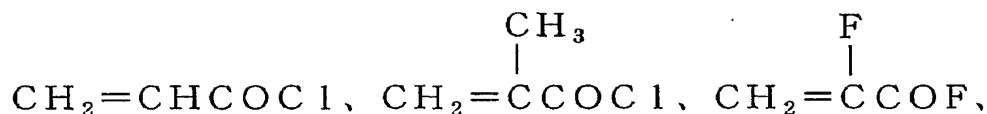


(Rは前記と同じ、XはClまたはF)

20 で示される酸ハライドのほか、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステルなどがあげられる。

なかでも不飽和カルボン酸ハライドを採用するときは反応を室温で行なうことができ、生成ポリマーのゲル化を防止することができるため好ましい。

具体的には、



が特に好ましいものである。

式中、構造単位Mのヒドロキシル基等の反応基含有の含フッ素重合体に $\alpha$ 、 $\beta$ —不飽和カルボン酸ハライドを反応させる方法は特に限定されるものではないが、  
 通常、ヒドロキシル基含有含フッ素重合体を溶剤に溶解し、それに $\alpha$ 、 $\beta$ —不飽  
 和カルボン酸ハライドを $-20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で攪拌混合し、反応させる  
 ことによって得られる。

本反応においては、反応によってHClやHFが副生するがこれらを捕捉する  
 目的で適当な塩基を加えることが望ましい。塩基としては、ピリジン、N，N—  
 ジメチルアニリン、テトラメチル尿素、トリエチルアミンなどの3級アミン、金  
 属マグネシウムなどがあげられる。また、反応の際に原料の $\alpha$ 、 $\beta$ —不飽和カル  
 ボン酸や得られた硬化性含フッ素ポリマー中の炭素—炭素二重結合が重合反応を  
 起こすことを禁止するための禁止剤を共存させてもよい。

禁止剤としては、ハイドロキノン、 $\alpha$ —ブチルヒドロキノン、ヒドロキノ  
 ンモノメチルエーテルなどがあげられる。

不飽和カルボン酸またはその誘導体を反応させる前のヒドロキシル基等の反応  
 基含有の含フッ素重合体は、それぞれ構成単位に相当するヒドロキシル基等の反  
 応基を有するエチレン性単量体(M)、使用する場合共重合成分となる単量体

(N)を公知の方法で(共)重合することで得られる。重合方法はラジカル重合  
 法、アニオン重合法、カチオン重合法などが利用できる。なかでも本発明のヒド  
 ロキシル基を有する重合体を得るために例示した各単量体はラジカル重合性が良  
 好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しや  
 すい点でラジカル重合法が好ましく用いられる。

ラジカル重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら  
 制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるい  
 は電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸  
 濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は重合に用いるモノ

マーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度などによって制御される。共重合体組成は仕込み単量体のモノマー組成により制御可能である。

本発明の表面処理剤においては、前記成分（A）～（C）（および必要に応じて成分（D））が、反応前の別個の成分であってよく、あるいは反応した後の成分（A）～（C）（および必要に応じて成分（D））からなる重合体であってよい。

本発明の表面処理剤は、

（1）成分（A）～（C）および要すれば成分（D）からなる重合体、あるいは

（A）加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物

（B）加水分解性金属アルコキシド（A）と反応する官能基を有するパーフルオロアルキル基含有のフッ素化合物

（C）密着性向上剤、好ましくは密着性向上剤の側鎖中に数平均分子量500以上、例えば1000以上のポリシロキサンセグメントを有する重合体

（D）要すれば、数平均分子量500以上の含フッ素重合体

（2）活性エネルギー線硬化開始剤、および

（3）溶剤

からなる表面処理剤であってよい。

活性エネルギー線硬化開始剤（2）は、たとえば350nm以下の波長領域の電磁波、つまり紫外光線、電子線、X線、 $\gamma$ 線などが照射されることによって初めてラジカルやカチオンなどを発生し、加水分解性金属アルコキシド（A）や、含フッ素重合体（D）の炭素－炭素二重結合を硬化（架橋反応）を開始させる触媒として働くものであり、通常、紫外光線でラジカルやカチオンを発生させるものの、特にラジカルを発生するものを使用する。

この表面処理剤は、前記活性エネルギー線により容易に硬化反応が開始でき、高温での加熱の必要がなく、比較的低温で硬化反応が可能であるので、耐熱性が低く、熱で変形や分解、着色が起こりやすい基材、たとえば透明樹脂基材などにも適応できる点で好ましい。

本発明の組成物における活性エネルギー線硬化開始剤（2）は、加水分解性金属アルコキシド（A）や、含フッ素重合体（D）中の炭素－炭素二重結合の種類

(ラジカル反応性か、カチオン反応性か)、使用する活性エネルギー線の種類(波長域など)と照射強度などによって適宜選択されるが、一般に紫外線領域の活性エネルギー線を用いてラジカル反応性の炭素-炭素二重結合を有する加水分解性金属アルコキシド(A)や、含フッ素重合体(D)を硬化させる開始剤としては、たとえばつぎのものが例示できる。

#### アセトフェノン系

アセトフェノン、クロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、 $\alpha$ -アミノアセトフェノンなど

#### ベンゾイン系

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなど

#### ベンゾフェノン系

ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシ-プロピルベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、ミヒラーケトンなど

#### チオオキサンソン類

チオオキサンソン、クロロチオオキサンソン、メチルキサンソン、ジエチルチオオキサンソン、ジメチルチオオキサンソンなど

#### その他

ベンジル、 $\alpha$ -アシルオキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、アンスラキノンなど

また、必要に応じてアミン類、スルホン類、スルフィン類などの光開始助剤を添加してもよい。

また、カチオン反応性の炭素-炭素二重結合を有する加水分解性金属アルコキシド(A)および含フッ素重合体(D)を硬化させる開始剤としては、つぎのものが例示できる。

#### オニウム塩

ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩など

#### スルホン化合物

β-ケートエステル、β-スルホニルスルホンとこれらのα-ジアゾ化合物など

5 スルホン酸エステル類

アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなど

#### その他

スルホンイミド化合物類、ジアゾメタン化合物類など

10 本発明の無機・有機複合材料からなる表面処理剤の別の態様は溶剤を使用する態様であり、溶剤に溶解または分散させることによって種々の基材にコーティングし、塗膜を形成することができ、塗膜形成後、活性エネルギー線などの照射によって効率よく硬化でき、硬化被膜が得られる点で好ましい。

溶剤（３）は、加水分解性金属アルコキシド（Ａ）および含フッ素重合体

15 （Ｄ）、活性エネルギー線硬化開始剤（２）および必要に応じて添加する硬化剤、レベリング剤、光安定剤などの添加剤が均一に溶解または分散するものであれば特に制限はないが、特に加水分解性金属アルコキシド（Ａ）および含フッ素重合体（Ｄ）を均一に溶解するものが好ましい。この溶剤を使用する態様は特に反射防止膜用途など薄層被膜（０．１ μm前後）が要求される分野で透明性が高く、

20 均質な被膜を生産性よく得られる点で好ましい。

かかる溶剤（３）としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶剤；ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー２-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、３-メトキシプロピオン酸メチル、３-メトキシプロピオン酸エチル、２-ヒドロキシイソ酪酸メチル、２-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどのエステル系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、

25 プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリ



コールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶剤；2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類あるいはこれらの2種以上の混合溶剤などがあげられる。

またさらに、パーフルオロアルキル基含有のフッ素化合物 (B) や含フッ素重合体 (D) の溶解性を向上させるために、必要に応じてフッ素系の溶剤を用いてもよい。

フッ素系の溶剤としては、たとえば  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$  (HCF C-141b)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$  混合物 (HCF C-225)、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)、メトキシノナフルオロブタン、1, 3-ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  ( $n: 1 \sim 3$  の整数)、

$\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  ( $n: 1 \sim 5$  の整数)、

$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$

などのフッ素系アルコール類、

ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ (トリブチルアミン)、 $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFCl}_2$  などがあげられる。

これらフッ素系溶剤は単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の1種以上との混合溶剤として用いてもよい。

これらのなかでもケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤などが、塗装性、塗布の生産性などの面で好ましいものである。

本発明の前記 (A) ~ (D) からなる重合体 (1) と活性エネルギー線硬化開始剤 (2) との硬化性含フッ素表面処理剤、さらに溶剤 (3) を含めたコーティング用含フッ素表面処理剤に、さらに必要に応じて硬化剤 (4) を添加してもよい。

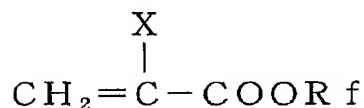
硬化剤としては、炭素-炭素不飽和結合を1つ以上有しかつラジカルまたは酸

で重合できるものが好ましく、具体的にはアクリル系モノマーなどのラジカル重合性の単量体、ビニルエーテル系モノマーなどのカチオン重合性の単量体があげられる。これら単量体は、炭素－炭素二重結合を1つ有する単官能であっても炭素－炭素二重結合を2つ以上有する多官能の単量体であってもよい。

5       これらの炭素－炭素不飽和結合を有するいわゆる硬化剤は、本発明の組成物中の活性エネルギー線硬化開始剤(2)と光などの活性エネルギー線との反応で生じるラジカルやカチオンで反応し、本発明の組成物中の前記(A)～(D)からなる重合体(1)の側鎖の炭素－炭素二重結合と共重合によって架橋することができるものである。

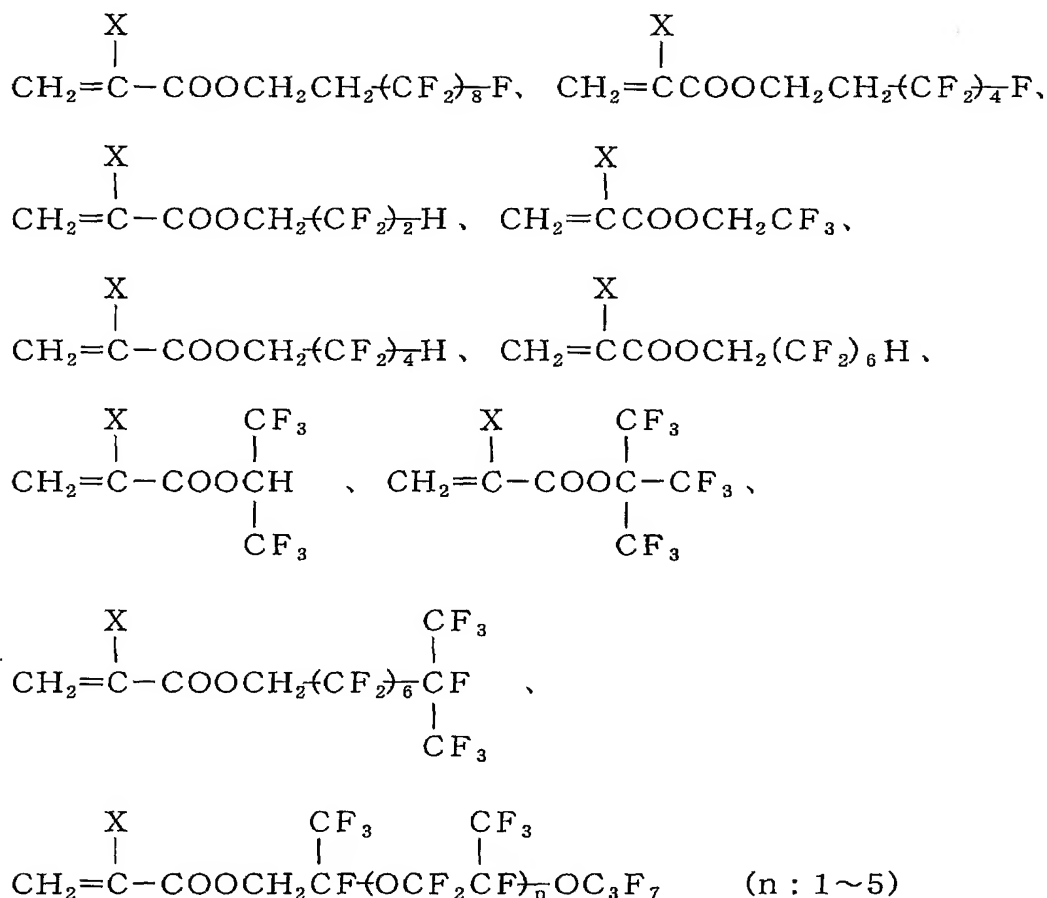
10       硬化剤として使用できる単官能のアクリル系単量体としては、アクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、 $\alpha$ -フルオロアクリル酸、 $\alpha$ -フルオロアクリル酸エステル類、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類のほか、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基などを有する(メタ)アクリル酸エステル類などが例示される。

15       なかでも硬化物の屈折率を低く維持するために、フルオロアルキル基を有するアクリレート系単量体が好ましく、たとえば一般式：



20       [式中、XはH、CH<sub>3</sub>またはF、R<sub>f</sub>は炭素数2～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基である。]  
で表わされる化合物が好ましい。

フルオロアルキル基を有するアクリレート系単量体の具体例には、



[式中、Xは、水素原子、メチル基またはフッ素原子である。]

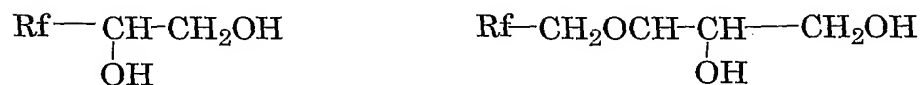
などがあげられる。

硬化剤として使用できる多官能アクリル系単量体としては、ジオール、トリオール、テトラオールなどの多価アルコール類のヒドロキシル基をアクリレート基、メタアクリレート基、 $\alpha$ -フルオロアクリレート基に置き換えた化合物が一般的に知られている。また、必要に応じて架橋剤、例えば、N,N-メチレンビスアクリルアミドを含んでもよい。

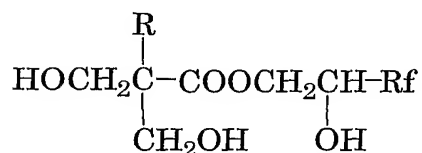
多官能アクリル系単量体の具体例には、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのそれぞれの多価アルコール類の2個以上のヒドロキシル基がアクリレート基、メタアクリレート基、 $\alpha$ -フルオロアクリレート基のいずれかに置き換えられた化合物があげられる。

また、含フッ素アルキル基または含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基、メタアクリレート基、 $\alpha$ -フルオロアクリレート基に置き換えた多官能アクリル系単量体も硬化剤として利用でき、特に硬化物の屈折率を低く維持できる点で好ましい。

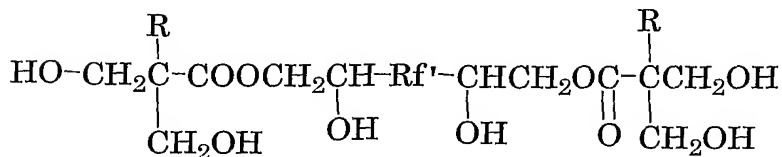
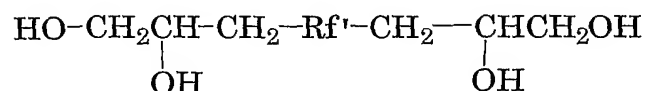
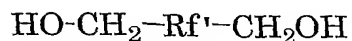
5 具体例としては



(R f は炭素数1～40の含フッ素アルキル基)、



10 (R f は炭素数1～40の含フッ素アルキル基、RはHまたは炭素数1～3のアルキル基)、



15 (R f' は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、RはHまたは炭素数1～3のアルキル基)

などの一般式で示される含フッ素多価アルコール類の2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基、メタアクリレート基または $\alpha$ -フルオロアクリレート基に置き換えた構造のものが好ましくあげられる。

また、これら例示の単官能、多官能アクリル系単量体を硬化剤として本発明の組成物に用いる場合、なかでも特に $\alpha$ -フルオロアクリレート化合物が硬化反応性が良好な点で好ましい。

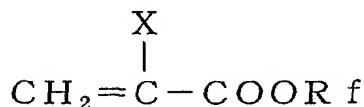
本発明において、皮膜は、

- 5 (A-1) 加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物、および  
(B-1) フッ素を含む有機化合物  
から構成されてよい。

皮膜を有する光学物品において、反射率3.5%以下であって連続する波長範囲幅が100nm以上であることが好ましく、反射率3%以下であって連続する  
10 波長範囲幅が100nm以上であることがさらに好ましい。400~800nmの波長範囲において、反射率が3%以下、特に2.5%以下であることが好ましい。表面処理剤は、金属アルコキシドに対して、フッ素含有量5~70mol%を含むことが好ましい。

ここで、(B-1) フッ素を含む有機化合物の例としては、以下のものが例示される。  
15

- (1) 先の加水分解性金属アルコキシド(A)と反応する官能基を有するパーフルオロ基含有のフッ素化合物(B)の他、  
(2) 先の数平均分子量500以上の含フッ素重合体(D)単独、および  
(3) フルオロアルキル基を有するアクリレート系単量体、例えば、一般式：



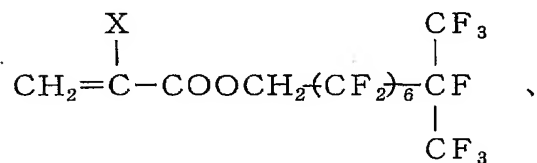
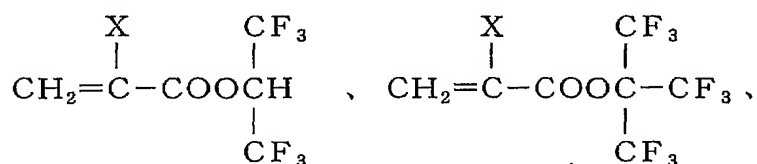
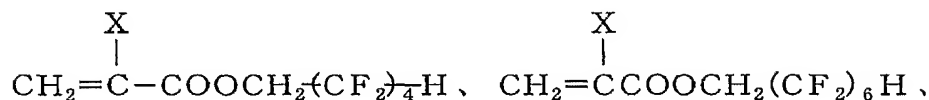
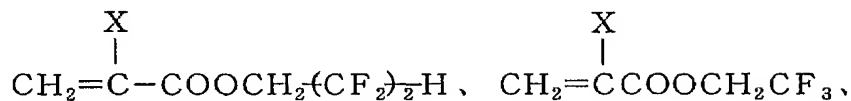
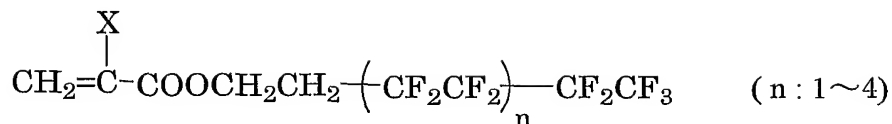
20

[式中、XはH、CH<sub>3</sub>またはF、R<sub>f</sub>は炭素数2~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基である。]

で表わされるアクリレート系単量体自体、このアクリレート系単量体の単独重合体、またはこのアクリレート系単量体と含フッ素重合体(D)との組み合わせ

25 (例えば、アクリレート系単量体と含フッ素重合体(D)を構成する単量体との共重合体)が挙げられる。

フルオロアルキル基を有するアクリレート系単量体の具体例には、



[式中、Xは、水素原子、メチル基またはフッ素原子である。]

がある。

- 5      本発明の組成物において、活性エネルギー線硬化開始剤（２）の添加量は、前記（Ａ）～（Ｄ）からなる重合体（１）中の炭素－炭素二重結合の含有量、上記硬化剤の使用の有無や硬化剤の使用量によって、さらには用いる開始剤、活性エネルギー線の種類や、照射エネルギー量（強さと時間など）によって適宜選択されるが、硬化剤を使用しない場合では、前記（Ａ）～（Ｄ）からなる重合体

- 10      （１）１００重量部に対して０．０１～３０重量部、さらには０．０５～２０重量部、最も好ましくは、０．１～１０重量部である。

詳しくは、前記（Ａ）～（Ｄ）からなる重合体（１）中に含まれる炭素－炭素二重結合の含有量（モル数）に対し、０．０５～５０モル％、好ましくは０．１～２０モル％、最も好ましくは、０．５～１０モル％である。

硬化剤を使用する場合は、前記 (A) ～ (D) からなる重合体 (1) 中に含まれる炭素－炭素二重結合の含有量 (モル数) と硬化剤の炭素－炭素不飽和結合のモル数の合計モル数に対して 0.05 ～ 50 モル%、好ましくは 0.1 ～ 20 モル%、最も好ましくは 0.5 ～ 10 モル%である。

5       本発明のコーティング用含フッ素樹脂組成物における溶剤 (3) の含有量としては、溶解させる固形分の種類、硬化剤の使用の有無や使用割合、塗布する基材の種類や目標とする膜厚などによって適宜選択されるが、表面処理剤中の全固形分濃度が 0.5 ～ 70 重量%、好ましくは 1 ～ 50 重量%となるように配合するのが好ましい。

10       本発明の表面処理剤は、前述の化合物のほかに、必要に応じて種々の添加剤を配合してもよい。

          そうした添加剤としては、たとえばレベリング剤、粘度調整剤、光安定剤、水分吸収剤、顔料、染料、補強剤などがあげられる。

15       また、本発明の表面処理剤は、硬化物の硬度を高める目的で無機化合物の微粒子を配合することもできる。

          無機化合物微粒子としては特に限定されないが、屈折率が 1.5 以下の化合物が好ましい。具体的にはフッ化マグネシウム (屈折率 1.38)、酸化珪素 (屈折率 1.46)、フッ化アルミニウム (屈折率 1.33 ～ 1.39)、フッ化カルシウム (屈折率 1.44)、フッ化リチウム (屈折率 1.36 ～ 1.37)、  
20       フッ化ナトリウム (屈折率 1.32 ～ 1.34)、フッ化トリウム (屈折率 1.45 ～ 1.50) などの微粒子が望ましい。また、CuS、CdS や Ag 等からなる導電性、または半導電性の微粒子も望ましい。粒径については、低屈折率材料の透明性を確保するために可視光の波長に比べて十分に小さいことが望ましい。具体的には 100 nm 以下、特に 50 nm 以下が好ましい。

25       無機化合物微粒子を使用する際は、組成物中での分散安定性、低屈折率材料中での密着性などを低下させないために、予め有機分散媒中に分散した有機ゾルの形態で使用するのが望ましい。さらに、組成物中において、無機化合物微粒子の分散安定性、低屈折率材料中での密着性などを向上させるために、予め無機微粒子化合物の表面を各種カップリング剤などを用いて修飾することができる。各種

カップリング剤としては、たとえば有機置換された珪素化合物；アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンまたはこれらの混合物などの金属アルコキシド；有機酸の塩；配位性化合物と結合した配位化合物などがあげられる。

本発明の表面処理剤は、溶剤（３）に対して前記（Ａ）～（Ｄ）からなる重合体（１）、または添加物がディスパージョン状のもので、溶液状のものでよいが、均一な薄膜を形成するため、また比較的低温で成膜が可能となる点で、均一な溶液状であることが好ましい。

塗装法としては、膜厚をコントロールできるのであれば公知の塗装法を採用することができる。

たとえば、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、フローコート法、バーコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法などが採用でき、基材の種類、形状、生産性、膜厚のコントロール性などを考慮して選択できる。

本発明の前記（Ａ）～（Ｄ）からなる重合体（１）と活性エネルギー線硬化開始剤（２）からなる表面処理剤、および上記の方法などで本発明の表面処理剤を基材に塗布したのち乾燥により得られる被膜は、紫外線、電子線または放射線などの活性エネルギー線を照射することによって光硬化させることができる。

光硬化すると本発明の前記（Ａ）～（Ｄ）からなる重合体（１）中の炭素-炭素二重結合が分子間で重合し、ポリマー中の炭素-炭素二重結合が減少または消失する。その結果、塗膜硬度が高くなり、機械的強度が向上したり、耐摩耗性、耐擦傷性が向上したり、さらには硬化前には溶解していた溶剤に対して不溶となるだけでなく、他の数多くの種類の溶剤に対して不溶となる。

各種基材に施される表面処理剤の好ましい膜厚は、膜の屈折率や下地の屈折率によって変わるが、 $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲から選択され、好ましくは $0.07 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.08 \sim 0.12 \mu\text{m}$ である。膜厚が低すぎると可視光における光干渉による反射率の低減化が不十分となり、高すぎると反射率はほぼ空気と膜の界面の反射のみに依存するようになるので、可視光における光干渉による反射率の低減化が不十分となる傾向がある。なかでも適切な膜厚は反射防止膜を施したのちの物品の反射率の最小値を示す波長が通常 $420 \sim 7$



20 nm、好ましくは520～620 nmとなるように膜厚を設定するのが好ましい。

次に、この表面処理剤を基材に施した反射防止処理物品を説明する。

本発明の反射防止膜を施す物品、すなわち基材の種類は特に限定されない。たとえば、ガラス、石英ガラス、シリコン、酸化シリコン、石材、コンクリート、  
5 タイルなどの無機材料；塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル系樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フラン樹脂、アミノ樹脂、アルキド樹脂、  
10 ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂などの合成樹脂；鉄、アルミ、銅などの金属；木、紙、印刷物、印画紙、絵画などをあげることができる。また、物品の特定部分以外の部分に反射防止膜を施し、その特定部分の形状を反射光によって浮かび上がらせることにより、物品の装飾性を向上することもできる。

15 基材の中でもアクリル系樹脂、ポリカーボネート、セルロース系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン樹脂などの透明樹脂基材に好ましく施され、効果的に反射防止効果を発揮できる。また、それらの樹脂表面に凹凸を付与したアンチグレア（AG）基材に対しても好ましく施され、効果的に反射防止効果を発揮できる。

20 本発明は、以下のような形態の物品に適用した場合に効果的である。  
プリズム、レンズシート、偏光板、光学フィルター、レンチキュラーレンズ、フレネルレンズ、背面投写型ディスプレイのスクリーン、光ファイバーや光カプラーなどの光学部品；

25 ショーウィンドーのガラス、ショーケースのガラス、広告用カバー、フォトスタンド用のカバーなどに代表される透明な保護版；

CRT、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、背面投写型ディスプレイなどの保護板；

光磁気ディスク、CD・LD・DVDなどのリードオンリー型光ディスク、PDなどの相転移型光ディスク、ホログラム記録などに代表される光記録媒体；

フォトレジスト、フォトマスク、ペリクル、レチクルなどの半導体製造時のフォトリソグラフィ関連部材；

ハロゲンランプ、蛍光灯、白熱電灯などの発光体の保護カバー；

上記物品に貼り付けるためのシートまたはフィルム。

- 5       本発明の反射防止膜は、前記（A）～（D）からなる重合体（1）の溶液を基材に直接塗布し、光照射し、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の厚みの硬化被膜として形成される。この他、基材との間に1つまたは複数の層をアンダーコートとして形成し、その上にトップコートとして反射防止膜を形成してもよい。

- 10       アンダーコートの効果は大きく分けて3つあり、トップコートの耐擦傷性を高めたり、基材を保護したり、基材よりも高屈折率の層を加えることにより反射防止効果を高めることにある。トップコートの耐擦傷性を高めるためには特開平7-168005号公報に例示されるような自己修復性のアンダーコートを用いればよい。また、基材の保護のためにはハードコートと一般に呼ばれる塗料を用いればよい。ハードコート用には硬化型のアクリル樹脂やエポキシ樹脂、シリコン
- 15       アルコキシド系化合物の硬化物、金属アルコキシド系化合物の硬化物などが例示できる。これらすべてに熱硬化法が適用できる。アクリル樹脂およびエポキシ樹脂については、光（紫外線）硬化法が生産性の面で好ましい。

- 20       CRTやプラズマディスプレイなどでは、装置の特性として表面に静電気がたまりやすい。そこで、上記のようなアンダーコート層および／またはトップコート層に導電性を付与する添加剤を混ぜることが好ましい。添加剤としては、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ （ここで、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{13}$ は、たとえばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基など）、 $-\text{SO}_3-$ などのイオン性基を含むポリマー、シリコン化合物、無機電解質および金属微粒子（たとえば $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Au}$ など）などがあげられる。

- 25       また、ほこりの付着を防止する目的で、反射防止膜のアンダーコート層および／またはトップコート層に帯電防止剤を添加することが好ましい。添加剤としては上記の導電性を付与する添加剤に加え、金属酸化物の微粒子、フルオロアルコキシシラン、界面活性剤（アニオン系、カチオン系、両性系、ノニオン系など）などがあげられる。

アンダーコート層に添加する帯電防止剤としては、効果が永続すること、効果が湿度の影響を受けにくいこと、帯電防止効果が高いこと、透明性、屈折率が高いために基材の屈折率を調整できるので反射防止効果を高めることができることなどの理由から、金属酸化物の微粒子、具体的にはアンチモンをドーピングした酸化錫（ATO）、インジウムを含む酸化錫（ITO）が好ましい。透明性の面ではATOが好ましく、帯電防止効果もしくは導電性の面ではITOが好ましい。また、帯電防止効果が必要ない場合でも、容易に屈折率を調節できるため、これらの添加剤を用いて反射防止効果を高めることもできる。

また、ATO、ITOが光を散乱・吸収しやすいので、光の透過を妨げないためには、アンダーコート層の厚さはサブミクロン程度であることが好ましい。反射防止効果の波長依存性を小さくし、全波長にわたって反射防止効果を高めるためには、表面処理剤の屈折率にもよるが、膜厚は0.05～0.3  $\mu\text{m}$ が好ましい。最適な屈折率も、同様に表面処理剤の屈折率に依存するが、1.55～1.95が好ましい。

ハードコート層は、アルキルシランやポリシラザンの溶液を塗布後、加熱・硬化させる方法により形成することができる。また、紫外線硬化型アクリル塗料やメラミン架橋の硬化膜も使用可能である。

本発明の反射防止膜は、フッ素含有率も高く、表面接触角も低く、それ自体、撥水性、非粘着性、防汚性を有しており、反射防止と防汚層を兼ね備えることができる。

本発明の反射防止膜は、疑似的な多層構造（または傾斜構造）を有し、膜の表面においてはフッ素原子含量が多く、膜の基材付近においてはフッ素原子含量が少なく、膜の中央付近においては無機分（特に、金属アルキシド由来の無機分）が多くなっている。膜の中央付近において無機分が多いことが、膜の反射率の低減に寄与している。

硬化性含フッ素ポリマーの薄膜を形成する方法として、硬化性含フッ素ポリマーのディスパージョンを塗り、乾燥し、そののち必要に応じて焼成して造膜する方法と、溶液を塗布し、乾燥する方法がある。薄膜の形成が容易であることから、溶液塗布が好ましい。その際、膜厚を十分にコントロールできるのであれば、公

知の塗装法を採用することができる。たとえばロールコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、フローコート法、バーコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法を採用することができる。このような方法の中から、生産性、膜厚コントロール性、歩留まりなどのバランスを考慮して、最適な塗装法を決定する。フィルム、シートなどに反射防止膜を形成したのち、これを基材に貼り付けてもよい。

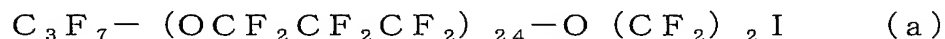
#### 発明の好ましい形態

以下、本発明の実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に何ら制約されるものではない。なお、以下において「部」および「%」は特にことわらない限り、それぞれ重量部および重量%を示す。

#### 製造例 1

＜パーフルオロアルキル基含有のフッ素化合物 (B) ; PFPEOS の製造＞

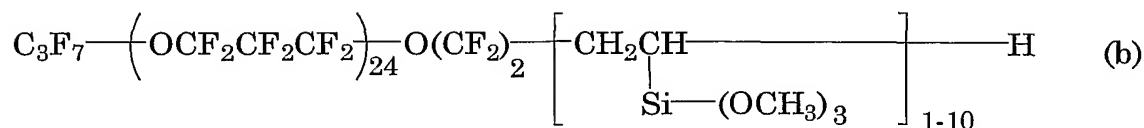
攪拌機、滴下ロート、還流冷却器及び温度計を備えた 200 ml の 4 つ口フラスコ中に、式 (a) :



で示される ω-フルオロポリパーフルオロオキセタンヨウ素化合物 40 g をヘキサフルオロテトラクロロブタン 80 g に溶解したもの、及び、ジ-tert-ブチルパーオキシド 1.5 g ( $1 \times 10^{-2}$  モル) を仕込み、十分に系内を窒素置換したのち、窒素気流下滴下ロートよりビニルトリクロロシラン 16.1 g (0.1 モル) を滴下した。滴下終了後、系内の温度を 120°C に昇温させ、4 時間反応させた。反応終了後、減圧下で揮発分を完全に留去することによって末端にヨウ素を有するシラン化合物 38.7 g を得た。次いで、前記と同様のフラスコ中に、前記シラン化合物 34.4 g をパーフルオロヘキサン 50 g に溶解したものを仕込み、亜鉛 2.1 g ( $3.2 \times 10^{-2}$  モル) を強攪拌分散させた。氷水浴で系を冷却し、窒素気流下無水メタノール 10 g を滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り除き、加熱還流下 2 時間反応させた。反応終了後、不溶物を濾別し、2 層に分

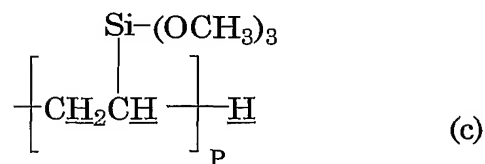
離した液相から分液ロートを用いて下層を分取した。得られた溶液を無水メタノールを用いて3回洗浄したのち、減圧下揮発分を完全に留去することによって、式(b)：

5



で示される末端が水素化されたシラン化合物31.6gを得た。

$^1\text{H}$ -NMRより、1.2～3.0ppmに下記の式(c)：



10 の各水素原子に由来する幅広い吸収体が現れた。

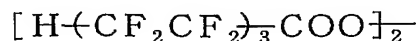
#### 合成例1

##### <OH基を有する含フッ素アリルエーテルホモ重合体の合成>

15 攪拌装置温度計を備えた100mlのガラス製四ツロフラスコに、パーフルオロ(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネノール)



を20.4gと



20 の8.0重量%パーフルオロヘキサン溶液を21.2g入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下20℃で24時間攪拌を行なったところ、高粘度の固体が生成した。

得られた固体をジエチルエーテルに溶解させたものをパーフルオロヘキサンに注ぎ、分離、真空乾燥させ、無色透明な重合体 17.6 g を得た。

この重合体を $^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR分析、IR分析により分析したところ、上記含フッ素アリルエーテルの構造単位のみからなり側鎖末端にヒドロキシ  
5 ル基を有する含フッ素重合体であった。また、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒に用いるGPC分析により測定した数平均分子量は9000、重量平均分子量は22000であった。

### 製造例 2

#### 10 <密着性向上剤 (C) ; P (MMA-TMSM) の製造>

内容積 150 ml の電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで充分置換した後、アセトン 60 g、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (TMSM) 5 g、メタクリル酸メチル (MMA) 20 g およびジラウロイル  
15 パーオキサイド (LPO) 0.15 g を仕込み、昇温を開始した。その後 55℃ で 20 時間攪拌下に反応を継続し反応を停止させた。室温に達した後、得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行って 21 g の密着性向上剤 (C) ; P (MMA-TMSM) を得た。また、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒に用いるGPC  
20 分析により測定した数平均分子量は9000、重量平均分子量は20000であった。

### 製造例 3

#### <数平均分子量500以上の含フッ素重合体 (D) ; FAEHの製造>

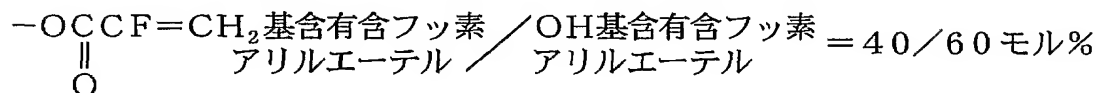
環流冷却器、温度計、攪拌装置、滴下漏斗を備えた 200 ml 四ツ口フラスコ  
25 に、ジエチルエーテル 80 ml、合成例 1 で得た OH 基含有含フッ素アリルエーテルの単独重合体 5.0 g と、ピリジン 1.0 g を仕込み 5℃以下に氷冷した。

窒素気流下、攪拌を行ないながら、さらに  $\alpha$ -フルオロアクリル酸フルオリド： $\text{CH}_2=\text{CFCOF}$  の 1.0 g をジエチルエーテル 20 ml に溶解したものを約 30 分間かけて滴下した。

滴下終了後、室温まで温度を上げさらに 4.0 時間攪拌を継続した。

反応後のエーテル溶液を分液漏斗に入れ、水洗、2%塩酸水洗浄、5%NaCl 水洗浄、さらに水洗をくり返したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥しついでエーテル溶液を濾過により分離した。

5 このエーテル溶液を<sup>19</sup>F-NMR 分析により調べたところ、



の共重合体であった。

10 NaCl 板に塗布し、室温にてキャスト膜としたものを IR 分析したところ、炭素—炭素二重結合の吸収が  $1661 \text{ cm}^{-1}$  に、C=O 基の吸収が  $1770 \text{ cm}^{-1}$  に観測された。

#### 比較製造例 1

##### <フッ素重合体；PFHBVE の製造>

15 内容積 150 ml の電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで充分置換した後、アセトン 60 g、エチルビニルエーテル (EVE) 5.8 g、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル (HEVE) 3.0 g、およびジラウロイルパーオキサイド (LPO) 0.15 g を仕込み、ドライアイス—メタノールで  $-40^\circ\text{C}$  まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いでヘキサ

20 フロロプロピレン (HFP) 15.0 g を仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が  $55^\circ\text{C}$  に達した時点での圧力は  $4.7 \text{ kgf/cm}^2$  を示した。その後  $55^\circ\text{C}$  で 20 時間攪拌下に反応を継続し、圧力が  $2.5 \text{ kgf/cm}^2$  に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出させてオートクレーブを開放し、ポリマー溶液を得た。得

25 られたポリマー溶液を n-ヘキサンに投入しポリマーを析出させた後 n-ヘキサンにて洗浄し、 $50^\circ\text{C}$  にて真空乾燥を行って 12.6 g のフッ素共重合体 PFHBVE を得た。

このフッ素系共重合体PFHBVEをテトラヒドロフラン（THF）に溶解して調製した0.5%溶液を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算による数平均分子量を求めたところ、39000であった。

## 5 比較製造例 2

### <フッ素重合体；P17FAの製造>

内容積150mlの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで充分置換した後、アセトン60g、パーフルオロオクチルエチルアクリレート（17FA）10g、およびジラウロイルパーオキサイド（LPO）0.15gを仕込み、昇温を開始した。その後55℃で20時間攪拌下に反応を継続し反応を停止させた。室温に達した後、得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行って9.1gのフッ素共重合体P17FAを得た。

## 15 比較製造例 3

### <フッ素重合体； $\alpha$ F-PHFIPの製造>

内容積150mlの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで充分置換した後、アセトン60g、 $\alpha$ フルオロ-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート（ $\alpha$ F-HFIP）10g、および $[H(CF_2CF_2)_3COO]_2$ の8.0重量%パーフルオロヘキサン溶液2gを仕込み、室温にて20時間攪拌を継続して行った。得られたポリマー溶液をヘキサンに投入しポリマーを析出させた後、ヘキサンにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行って9.1gのフッ素重合体 $\alpha$ F-PHFIPを得た。

## 実施例 1

### 25 <コーティング組成物の作製>

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mlフラスコで、テトラエトキシシラン $[Si(OCH_2CH_3)_4]$ （TEOS；A成分）（信越化学製）24.4部に、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン $[CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2-Si(OCH_2CH_3)_3]$ （PFOS；B成分）（信越化



学製) 7. 4部、純水22. 7g、エタノール44g、触媒(硝酸)0. 05g、およびポリメタクリル酸(PMAA; C成分)1. 2部を添加し室温で12時間攪拌しながら、加水分解と重縮合反応をさせた。得られた化合物を反応溶剤で希釈して有効濃度3%のコーティング組成物の溶液を得た。

5

#### <塗膜の作製>

上記コーティング組成物を未処理のPET基材上にスピンコーターにより室温で500~2000rpmの回転数でコートし、室温で5分間乾燥した。この際、乾燥後の膜厚が90~110nmとなるように、スピンコーターの回転数を調整した。

10

#### <光照射>

室温での乾燥後の皮膜に高圧水銀灯を用い、室温にて3000mJ/cm<sup>2</sup> Uの強度で紫外線を照射した。

15

#### <塗膜の光学的評価>

##### 屈折率の測定

光学特性評価として、上記組成物のMIBK溶液を、スピンコーターによりPETフィルム上に乾燥後の厚みが約0. 1μmとなるように塗布して得られた試料について、アッペ屈折計を用いて25℃での波長550nmの波長の光における屈折率( $n_d^{25}$ )を測定した。

20

##### 透過率・反射率の測定

得られた塗膜を試料として直径60mm積分球付き分光光度計「U-3410型」(日立製作所製)を用いて、波長400nm~700nmの光の透過率を測定した。

25

また、アクリル板5°正反射ユニットを装着した可視紫外分光器にセットし、波長400nm~700nmの光について反射率を測定した。

##### 傾斜屈折率分布の測定

得られた塗膜を試料として、多入射型分光エリプソメーター(M-2000: ジェ

ー・エー・ウーラム・ジャパン製)にて傾斜屈折率分布の測定を行った。解析ソフトウェアとして、VASE偏光解析を使用した。

#### <塗膜の物性評価>

##### 5 鉛筆硬度の測定

J I S K 5 4 0 0 に準拠して鉛筆硬度を測定した。

##### 密着性試験

塗膜の基材への密着性の評価として、上記の硬化膜が形成されたフィルムを試料として、耐擦傷性テストを実施した。すなわち、「キムワイプ」(十條キンバリー社製)を用いて塗膜の表面を荷重  $1 \text{ kg/cm}^2$  の条件で 25 回繰り返しこすり、当該表面における傷の発生の有無を目視で確認した。そして、硬化膜の剥離や傷の発生が認められないのを「◎」、硬化膜の一部に浅い筋状の傷が生じたものを「○」、硬化膜の表面全体に傷が生じたものを「△」、また硬化膜の表面全体に剥離が発生したものを「×」と評価した。

##### 15 水、n-ヘキサデカンに対する接触角

接触角計 (CA-A型: 協和界面科学 (株)) を使用し、室温下で直径  $1.0 \text{ mm}$  の水滴、およびn-ヘキサデカンを針先につくり、これを基材の表面に触れさせて液滴を作った。このときに生ずる液滴と面との角度を測定し接触角とした。

##### 防汚性

20 基材表面に油性黒マジックで線を書き、セルローズ製不織布で拭き取り、そのとれ易さを目視判定した。判定基準は以下の通りとした。◎: 油性黒マジックが1回で完全に拭き取ることができる。○: 油性黒マジックが3回以内で完全に拭き取ることができる。△: 拭き取り跡がやや残る。×: 拭き取り跡が広がり、除去することが困難である。

##### 25 機械的耐久性

機械的耐久性の試験は、超薄膜スクラッチ試験器 (レスカ (株) 製、SCRATCH TESTER CSR-02) を用いて、J I S R - 3 2 5 5 に準じて測定した。薄膜表面と基材との接合強度をダイヤモンド振動針を用いて引っ搔いて目視判定した。

○:  $0.1\text{--}10 \text{ mN/mm}^2$  の加重下でスクラッチしたときに傷が入らない。

△：0.1-10mN/mm<sup>2</sup>の加重下でスクラッチしたときにやや傷が入る。

×：0.1-10mN/mm<sup>2</sup>の加重下でスクラッチしたときに傷が広がり、塗膜が脱落する。

### 塗膜の存在原子

- 5        塗膜の深さ方向におけるフッ素原子、炭素原子およびケイ素原子のそれぞれの存在量をX線光電子分光法（E S C A）によって測定した。

### 実施例2～10および比較例1～4

- 10        実施例1において、組成物の内容を表1に示すものに変えたこと以外は実施例1と同様にしてコーティング組成物を上記と同様にして皮膜を形成し、各種物性を測定した。結果を表2に示す。

- 15        実施例7、9および10ならびに比較例2および3で得られた皮膜について、X線光電子分光法により、塗膜の深さ方向におけるフッ素原子、炭素原子およびケイ素原子のそれぞれの存在量を測定した。また、実施例7と比較例4で得られた皮膜について、傾斜屈折率分布や反射率を測定した。結果を図1～図7に示す。表中の略号は、下記内容を示す。

### (A) 成分

TEOS        : テトラエトキシシラン

NCOTSM : イソシアネートプロピルトリエトキシシラン

20        (B) 成分

PFOS        : ヘプタデカフルオロー1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリエトキシシラン

PFPEOS : パーフルオロエーテルシラン

### (C) 成分

- 25        PMAA                                : ポリメタクリル酸

P (MMA-TMSM) : メタクリル酸メチル・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体

P (MMA-TMSM) - PDMS : 片末端OH変性ジメチルシリコーン含有重合体

(D) 成分

F A E H : 含フッ素アリルエーテル重合体

フッ素重合体

P F H B V E : ヘキサフルオロプロピレン・ヒドロキシブチルビニ  
 ルエーテル・エチルビニルエーテル共重合体

5

P 1 7 F A : ポリパーフルオロオクチルエチルアクリレート

$\alpha$  F-PHFIP : ポリ- $\alpha$ -フルオロ-ヘキサフルオロイソプロピルアク  
 リレート

表 1

		実施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
(A)成分	TEOS	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	24.4	22.6	22.6	22.6	22.6	24.7	24.7		
	NCOTSM							0.1	0.1	0.1	0.1		0.1		
(B)成分	PFOS	7.4	7.4		7.4	7.4						7.5			
	PFPEOS			7.4			7.4	6.9	6.9	6.9	6.9				
(C)成分	PMAA	1.2			1.1			1.1	1						
	P(MMA-TMSM)		1.2	1.2		1.1	1.1			1.1	1.0				
	P(MMA-TMSM)-PDMS				0.1	0.1	0.1		0.1		0.1				
(D)成分	FAEH							6.9	6.9	6.9	6.9				
フッ素重合体	PFHBVE											7.4			
	P17FA												55.5		
	$\alpha$ F-PHFIP													55.5	
触媒	Cat.	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
純水	Water	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7	21.1	21.1	21.1	21.1	23	23		
溶剤	EtOH	44			44							44.5			
	Acetone		44	10		44	44	10	10	10	10		44.5		44.5
	HGFC225			34				31	31	31	31			44.5	

表 2

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
屈折率	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.37	1.37	1.37	1.37	1.40	1.40	1.37	1.36
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	4B	B
透過率(%)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
反射率(%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	3.0	2.0	3.5
密着性試験	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	×	○	×	×
接触角(水;°)	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	65	105	100
(n-ヘキサデカン;°)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	40	75	65
防汚性	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	×	○	○
機械的耐久性	△	○	○	△	○	○	△	△	○	○	×	○	×	×

## 発明の効果

本発明によれば、優れた防汚性、低屈折率を維持しながら、透明性、耐久性という特性を有する硬化膜が形成される。従って、本発明の表面処理剤は、特に反射防止膜、高反射膜、選択透過膜等の光学材料の形成、光学レンズ、光学レンズのハードコーティング、表示素子の保護膜、繊維の被覆強化材料、光学的立体造形用樹脂、金属用塗料、スレート材等のサイジング剤、プラスチックフィルム

5 のハードコーティング、印刷紙のハードコーティング、床、壁タイルの汚染防止膜、アクチュエーター、光ファイバー、ペリクル、半導体用封止剤、半導体用絶縁膜、半導体用接着剤、光学用接着剤、印刷板材料、光導波路材料および光スイッチング材料等のフォトニクス材料を提供することができ、しかも良好な放射線硬化性を示す。

10

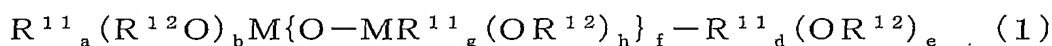
また、本発明の表面処理剤は防汚性、反射防止効果を維持しながら、耐擦傷性が改善された反射防止膜、およびそのような反射防止膜が被覆された反射防止物品を提供することができる。

## 請求の範囲

1. (A) 加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物、  
 (B) 加水分解性金属アルコキシド (A) と反応する官能基を有するパーフル  
 オロアルキル基含有のフッ素化合物、および

5 (C) 密着性向上剤  
 からなることを特徴とする表面処理剤。

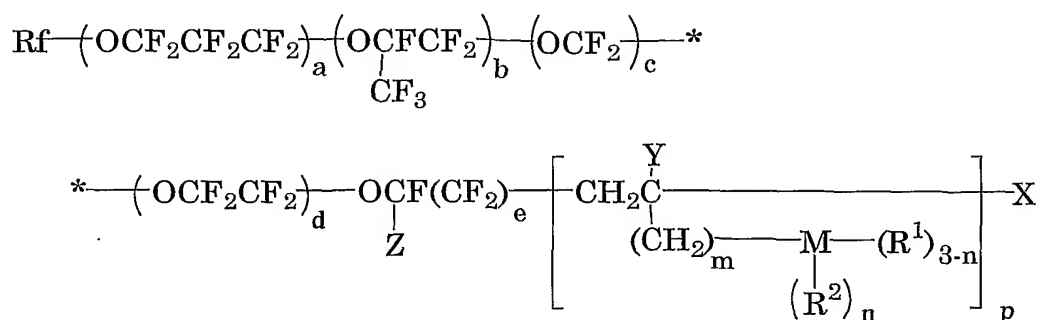
2. 成分 (A) が、一般式 (1) :



10 [式中、それぞれの $R^{11}$ はアルキル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、ビ  
 ニル基含有の有機基、アリール基、アミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、  
 またはカルボキシル基含有の有機基を表す。 $R^{12}$ はそれぞれアルキル基、アルコ  
 キシアルキル基、またはアリール基を表し、Mは金属を表す。 $a$ は0~3、 $b$ は  
 0~4、 $a+b=2\sim4$ 、 $d$ は1または0、 $e$ は1または0、 $d+e=1$ 、 $f$ は  
 0~10、例えば0~4、 $g$ は0~3、 $h$ は0~3、 $g+h=1\sim3$ であり、 $b$ 、  
 15  $e$ および $h$ の少なくとも1つが1以上である。]

で示される加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物である請求項1に  
 記載の表面処理剤。

3. 成分 (B) が、一般式 (2) :



20

[式中、Rfは炭素数1~16の直鎖状または分岐状パーフルオロアルキル基、Xはヨ  
 ウ素原子または水素原子、Yは水素原子または低級アルキル基、Zはフッ素原子ま  
 たはトリフルオロメチル基、 $R^1$ は加水分解可能な基、または塩素、 $R^2$ は水素また



は不活性な一価の有機基、a、b、c、dは0～200の整数、eは0または1、mおよびnは0～2、pは1～10の整数を、またMは金属、またはイソシアネート基、カルボキシル基、水酸基、グリシジル基、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基からなる群から選択された反応性基を表す。]

5      で示されるパーフルオロアルキル基含有のフッ素化合物である請求項1に記載の表面処理剤。

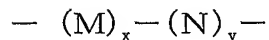
4.      密着性向上剤 (C) の表面自由エネルギーが10mJ/m<sup>2</sup>以上である化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の表面処理剤。

5.      密着性向上剤 (C) が数平均分子量500以上、例えば1000以上の非フッ素オレフィン系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の表面処理剤。

6.      密着性向上剤 (C) が、重合体の側鎖中に数平均分子量500以上、例えば1000以上のポリシロキサンセグメントを有する重合体である請求項1～3のいずれかに記載の表面処理剤。

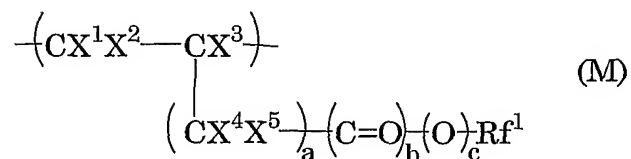
7.      数平均分子量500以上の含フッ素重合体 (D) をさらに含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の表面処理剤。

8.      含フッ素重合体 (D) が、一般式 (3) :



[式中、xおよびyは、1～500である。

20      構造単位Mは、式 (M) :



(式中、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は同じまたは異なり、HまたはFである。

X<sup>3</sup>はH、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>である。

25      X<sup>4</sup>およびX<sup>5</sup>は同じまたは異なり、H、FまたはCH<sub>3</sub>である。

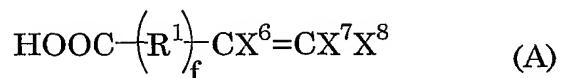
Rf<sup>1</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有

する含フッ素アルキル基に $Y^3$  ( $Y^3$ はヒドロキシル基、グリシジル基、アミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基、イソシアネート基、またはこれらの反応基を有する炭素数1~10の1価の有機基) が1~3個結合している有機基である。

$a$ は0~3の整数、 $b$ および $c$ は同じまたは異なり0または1である。)

5      で示される、含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である。

構造単位Nは、式 (A) :

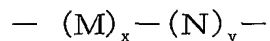


10      (式中、 $\text{R}^1$ はフッ素原子で置換されてもよい炭素数1~7の2価の有機基で、 $\text{X}^6$ はH、F、 $\text{CH}_3$ または $\text{CF}_3$ で、 $\text{X}^7$ および $\text{X}^8$ は同じ、または異なり、HまたはFである。 $f$ は0または1である。)

で示される不飽和カルボン酸またはその誘導体と、構造単位 (M) を与えるエチレン性単量体の $\text{R}^1$ における $Y^3$ とを反応 (例えば、エステル化) させることによって得られた構造単位である。]

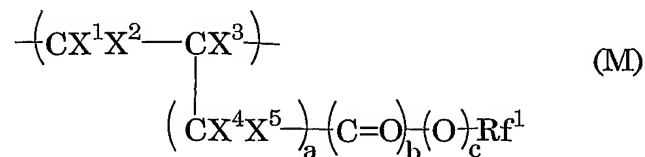
15      で示されることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の表面処理剤。

9.    数平均分子量500以上の含フッ素重合体 (D) をさらに含有し、含フッ素重合体 (D) が、一般式 (3) :



[式中、 $x$ および $y$ は、1~500である。

20      構造単位Mは、式 (M) :



(式中、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は同じまたは異なり、HまたはFである。

$\text{X}^3$ はH、F、 $\text{CH}_3$ または $\text{CF}_3$ である。

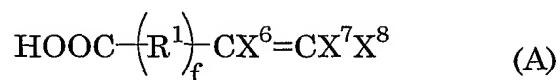
25       $\text{X}^4$ および $\text{X}^5$ は同じまたは異なり、H、Fまたは $\text{CH}_3$ である。

Rf<sup>1</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基にY<sup>3</sup> (Y<sup>3</sup>はヒドロキシル基、グリシジル基、アミノ基、アルコキシル基、カルボキシル基、イソシアネート基、またはこれらの反応基を有する炭素数1～10の1価の有機基) が1～3個結合している有機基である。

5 aは0～3の整数、bおよびcは同じまたは異なり0または1である。)

で示される、含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である。

構造単位Nは、式 (A) :



10 (式中、R<sup>1</sup>はフッ素原子で置換されてもよい炭素数1～7の2価の有機基で、X<sup>6</sup>はH、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>で、X<sup>7</sup>およびX<sup>8</sup>は同じ、または異なり、HまたはFである。fは0または1である。)

で示される不飽和カルボン酸またはその誘導体と、構造単位 (M) を与えるエチレン性単量体のR f<sup>1</sup>におけるY<sup>3</sup>とを反応 (例えば、エステル化) させること

15 によって得られた構造単位である。]

で示されることを特徴とする請求項6記載の表面処理剤。

10. 空気界面に接する塗膜層の屈折率が1.50以下である請求項1～9のいずれかに記載の表面処理剤。

11. 活性エネルギー線硬化開始剤を含有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の表面処理剤。

12. 請求項11に記載の表面処理剤を光硬化して得られる皮膜。

13. 請求項11に記載の表面処理剤を光硬化して得られる反射防止膜。

14. 基材の材質がアクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、およびポリオレフィンよりなる群から選ばれた1種である請求項13に記載の反射防止処理物品。

15. 透明被膜が基材に塗布してなる物品であって、

(i) 150～1600nm波長領域の塗膜側から見た反射率特性において、反

射率 20%以下であって連続する波長範囲幅が 100 nm 以上の領域を有して、  
かつ

(i i) 塗膜表面の表面自由エネルギーが 6.0 mJ/m<sup>2</sup>以上であることを特徴とする光学物品。

5      16. 反射率 3.5%以下であって連続する波長範囲幅が 100 nm 以上である請求項 15 に記載の光学物品。

17. 反射率 3%以下であって連続する波長範囲幅が 100 nm 以上である請求項 15 に記載の光学物品。

10      18. 400～800 nm の波長範囲において、反射率が 3%以下である請求項 15 に記載の光学物品。

19. 反射率が 2.5%以下である請求項 18 に記載の光学物品。

20. 請求項 1～11 のいずれかの記載の表面処理剤を塗布することによって得られる請求項 15～19 のいずれかに記載の光学物品。

15      21. (A-1) 加水分解性金属アルコキシドおよびその加水分解物、および (B-1) フッ素を含む有機化合物

からなる表面処理剤を基材にコーティングする、特にワンコーティングすること  
を特徴とする請求項 15～19 のいずれかに記載の光学物品の製法。

20      22. 金属アルコキシドに対して、フッ素含有量が 5～70 mol% である表面処理剤を基材にコーティング、特にワンコーティングすることを特徴とする請求項 21 に記載の光学物品の製法。

1/4

Fig.1

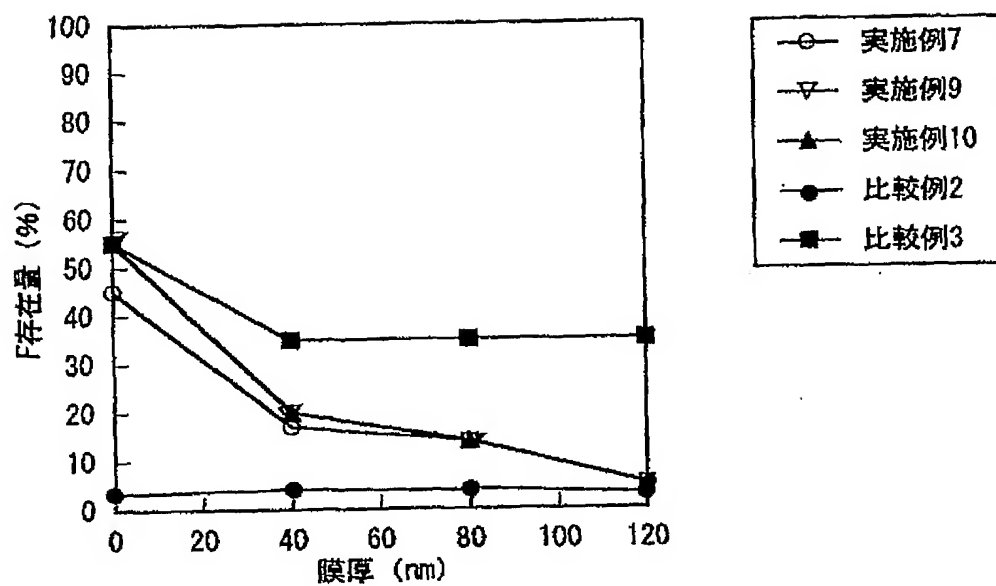
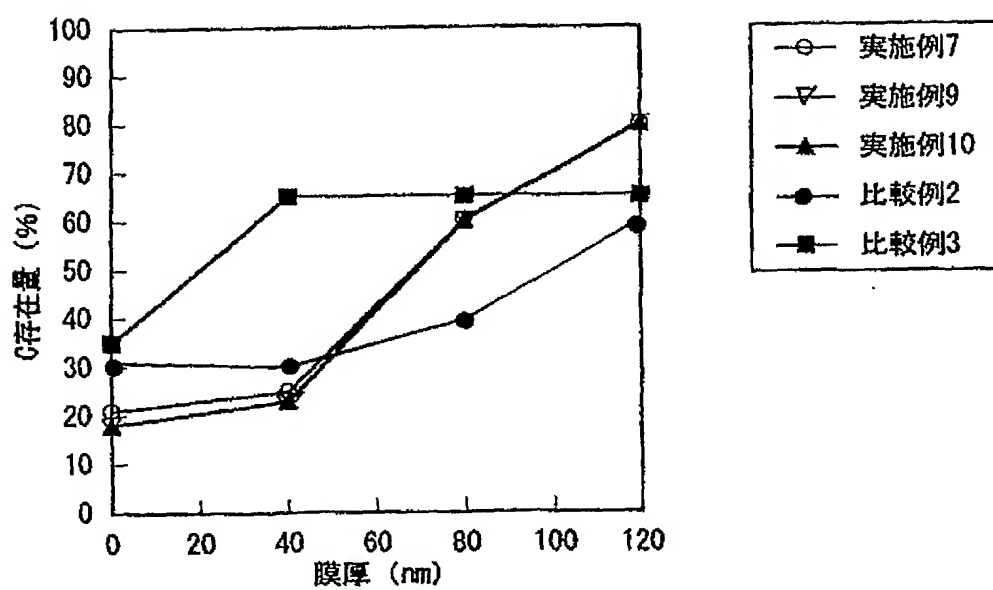


Fig.2



2/4

Fig.3

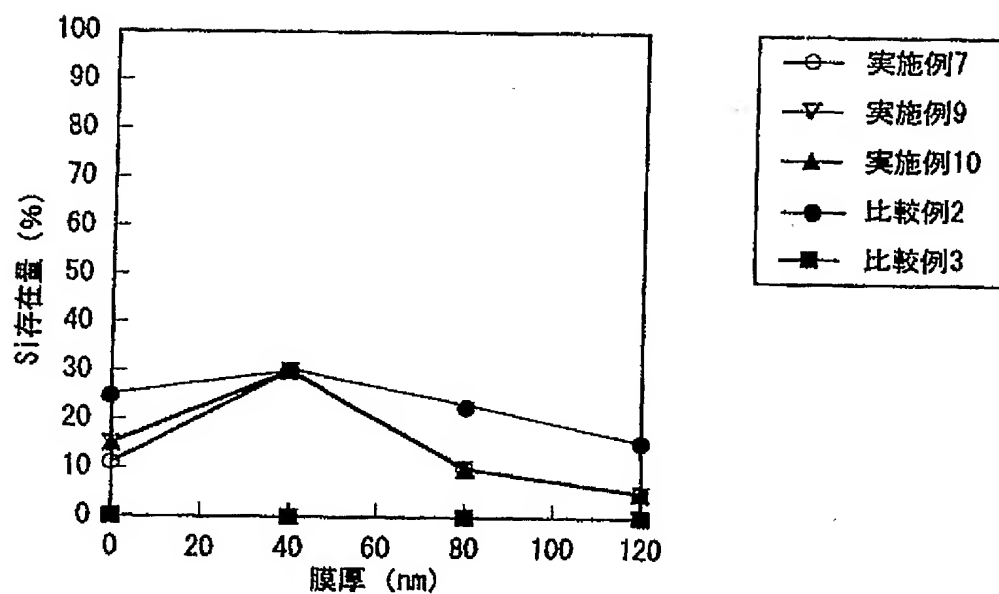
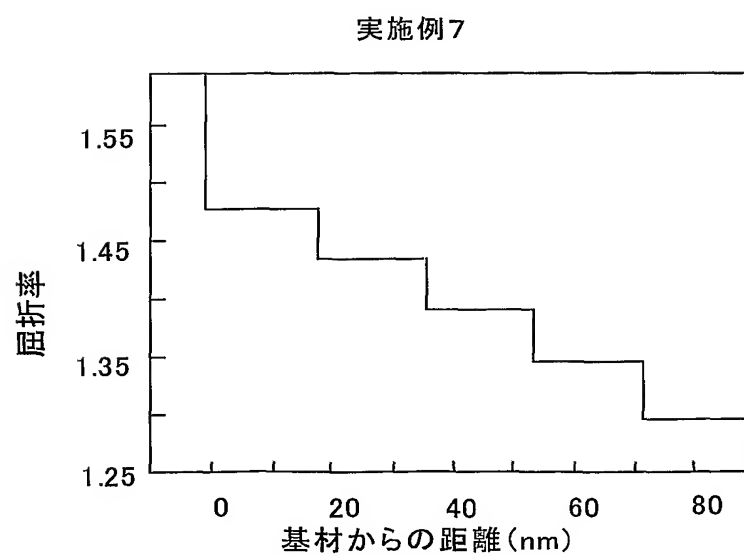


Fig.4



3/4

Fig.5

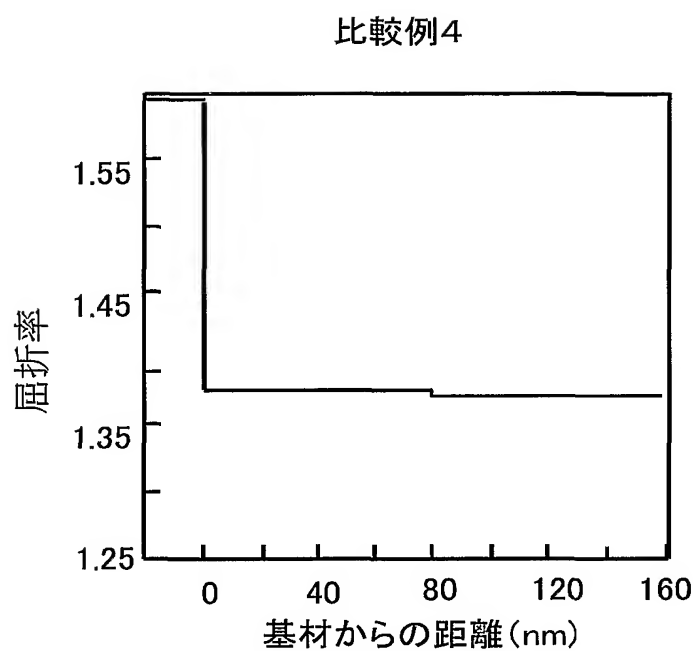


Fig.6

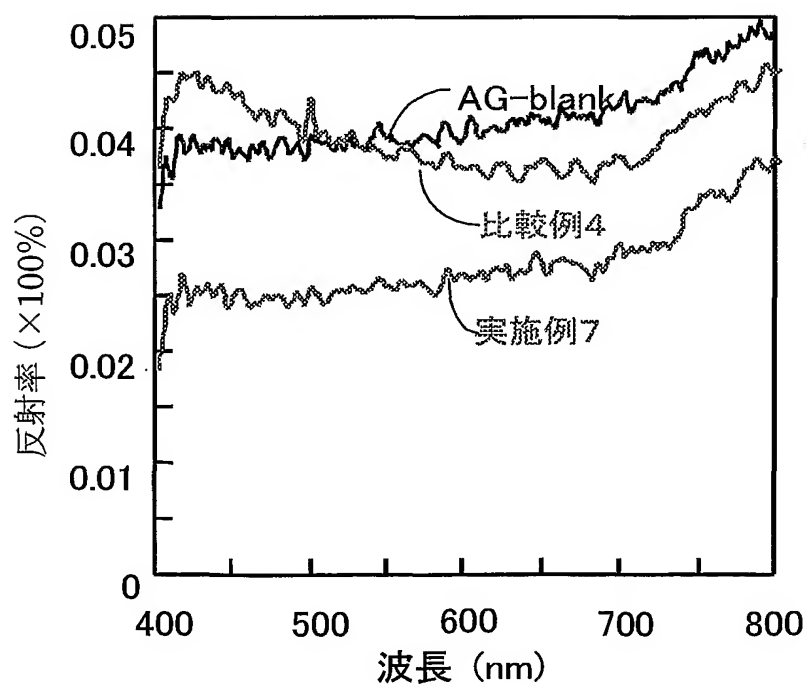
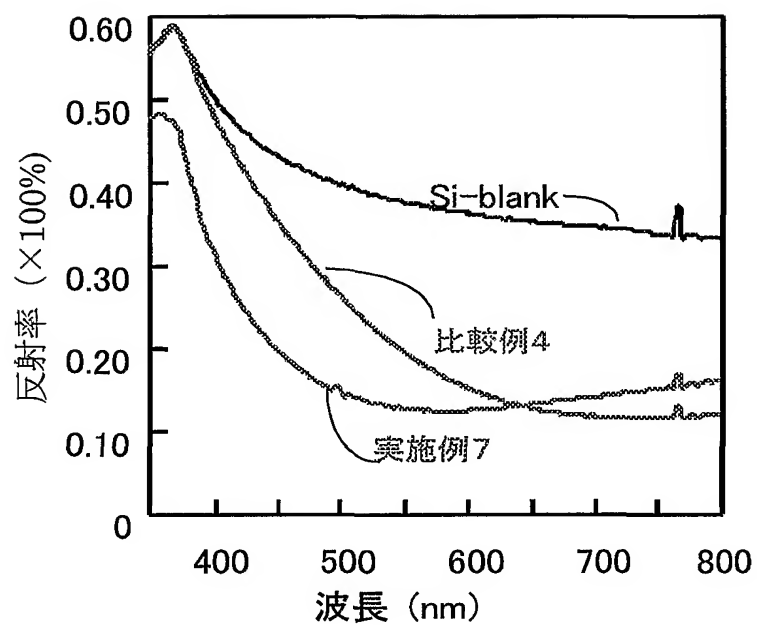


Fig.7

4/4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02646

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K3/00, C09D185/00, C09D133/16, G02B1/10, B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K3/00, C09D185/00, C09D133/16, G02B1/10, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-42102 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Par. Nos. [0038], [0041], [0042], film No.5, [0078], [0097] (Family: none)	1-5, 10, 14-22 6, 11-13
Y		
X	US 6129980 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claim 1; tables 5 to 6 & JP 11-106704 A Table 1; Par. Nos. [0089], [0090]	1-5, 10, 14-22 6, 11-13
Y		
Y	JP 6-256756 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 September, 1994 (13.09.94), Claim 1; Par. Nos. [0019], [0025] (Family: none)	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 June, 2002 (14.06.02)

Date of mailing of the international search report  
25 June, 2002 (25.06.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K3/00, C09D185/00, C09D133/16, G02B1/10, B32B27/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K3/00, C09D185/00, C09D133/16, G02B1/10, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-42102 A(富士写真フイルム株式会社)2001.02.16 【0038】 , 【0041】 , 【0042】 , フィルム番号5 , 【0078】 , 【0097】 (ファミリーなし)	1-5, 10, 14-22 6, 11-13
X Y	US 6129980 A(Fuji Photo Film Co., Ltd.)2000.10.10 Claim1, Table5-6 &JP 11-106704 A, 表1, 【0089】 , 【0090】	1-5, 10, 14-22 6, 11-13
Y	JP 6-256756 A(信越化学工業株式会社)1994.09.13 請求項1, 【0019】 , 【0025】 (ファミリーなし)	6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.06.02

国際調査報告の発送日

25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 513690 A2 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 1992. 11. 19 Claim1, 3, Page 15, line56-Page17, line13 &JP 5-279499 A, 【0054】 - 【0057】, 請求項1, 8, 14, 15, 実施例3, 4, 8	6
Y	JP 60-156731 A (大日本印刷株式会社) 1985. 08. 16 請求項1, 第4頁左下欄第18行目-第5頁左上欄第3行目 (ファミリーなし)	11-13
Y	JP 10-104403 A (日本化薬株式会社) 1998. 04. 24 【0017】, 【0020】, 実施例1 (ファミリーなし)	11-13
A	EP 844265 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED) 1998. 05. 27 Claim1-13 &WO 97/7155 A1 &JP 9-157388 A, 請求項1-6	1-22